



SKRIPSI

**SINTESIS Ni-ZIF-8 DENGAN PELARUT AIR
PADA SUHU KAMAR**

**Yoga Hikmawansyah
NRP 1410 100 060**

**Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**



FINAL PROJECT

**SYNTHESIS OF Ni-ZIF-8 FROM AQUEOUS
SOLUTION AT ROOM TEMPERATURE**

**Yoga Hikmawansyah
NRP 1410 100 060**

**Supervisor
Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS DAN SCIENCES
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2015**

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT karena atas rahmat, taufik dan hidayahNya sehingga skripsi yang berjudul **“SINTESIS Ni-ZIF-8 DENGAN PELARUT AIR PADA SUHU KAMAR”** dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan dan dorongan dari semua pihak, untuk ini penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Ibu Ratna Edianti, M.S., Ph.D. selaku Dosen Pembimbing yang telah memberikan nasehat, pengarahan dan bimbingan selama penelitian dilakukan hingga penyusunan tulisan ini.
2. Bapak Arif Fadlan M.Si. dan Bapak Agus Wahyudi M.Si. selaku Dosen Wali atas saran dan arahan beliau selama masa perkuliahan.
3. Bapak Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D. selaku Ketua Jurusan atas fasilitas yang diberikan selama masa perkuliahan.
4. Ibu, ayah dan keluarga tercinta yang selalu memberikan dukungan, motivasi dan doa.
5. G.A Lelya APP sebagai *partner* terbaik yang selalu mendukung dan banyak memberi bantuan selama penelitian ini dilakukan.
6. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA ITS, keluarga C28 khususnya teman-teman laboratorium KME yang telah bersama-sama berjuang dan saling memberikan semangat hingga selesainya tulisan ini.
7. Semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian dan tulisan ini.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini tidak lepas dari segala kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan

saran yang membangun agar dapat meningkatkan kualitas tulisan ini. Semoga tulisan ini bermanfaat bagi para pembaca.

Surabaya, 9 Januari 2015

Penulis

LEMBAR PENGESAHAN

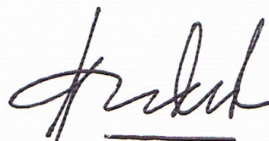
SINTESIS Ni-ZIF-8 DENGAN PELARUT AIR PADA SUHU KAMAR

SKRIPSI

Oleh:

Yoga Hikmawansyah
NRP 1410 100 060

Surabaya, 27 Januari 2015
Dosen Pembimbing,



Dra. Ratna Edianti, M.S., Ph.D
NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui:
Ketua Jurusan Kimia



Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D
NIP. 19691017 199412 1 001

SINTESIS Ni-ZIF-8 DENGAN PELARUT AIR PADA SUHU KAMAR

Nama : Yoga Hikmawansyah
NRP : 1410100060
Jurusan : KIMIA FMIPA
Pembimbing : Dra. Ratna Edianti, M.S., PhD

Abstrak

Padatan nanopartikel ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan variasi *doping* Ni sebesar 5, 10, 20 dan 30% telah berhasil disintesis dengan pelarut air pada suhu kamar. Semua padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR, SEM dan TGA. Pola XRD dari ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 (30, 20, 10 dan 5%) menunjukkan puncak-puncak pada $2\theta = 7,32; 10,38; 12,71; 16,44$ dan $18,03^\circ$ yang merupakan puncak padatan ZIF-8. Sedangkan, spektra FT-IR dari seluruh padatan hasil sintesis memiliki puncak serapan gugus fungsi yang sama dengan padatan ZIF-8 simulasi. Penambahan Ni ke dalam kerangka padatan ZIF-8 memberikan pengaruh terhadap morfologi kristal sesuai hasil analisis dengan SEM. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa morfologi dan ukuran partikel dipengaruhi oleh rasio *doping* Ni. Semua padatan hasil sintesis menunjukkan stabilitas termal pada suhu antara 400-440 °C.

Kata Kunci: *doping* Ni²⁺; ZIF-8

SYNTHESIS OF Ni-ZIF-8 FROM AQUEOUS SOLUTION AT ROOM TEMPERATURE

Name : Yoga Hikmawansyah
NRP : 1410100060
Department : KIMIA FMIPA
Supervisor : Dra. Ratna Edianti, M.S., PhD

Abstract

ZIF-8 and Ni-ZIF-8 nanosize with doping variation of Ni 5, 10, 20 dan 30% were successfully synthesis from an aqueous solution in room temperature. All of materials were characterized using XRD, FT-IR, SEM and TGA. XRD patterns of ZIF-8 and Ni-ZIF-8 (30, 20, 10 and 5%) showed characteristic peaks appeared at $2\theta = 7,32; 10,38; 12,71; 16,44$ and $18,03^\circ$, meanwhile the FT-IR spectra showed that all of materials had similar functional groups. Doping of Ni into the framework of ZIF-8 provided an impact towards crystal's morphology based on analysis using SEM. This investigation performed that the morphology and particle size were influenced by doping ratio of Ni. All of materials showed thermal stability at temperature between 400-440 °C.

Keywords: doping of Ni^{2+} ; ZIF-8

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
 BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	3
1.3 Tujuan	4
1.4 Manfaat	4
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Material Berpori	5
2.2 <i>Metal Organic Frameworks (MOF)</i>	5
2.3 <i>Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)</i>	7
2.4 <i>Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)</i>	8

2.5	Pengaruh Penambahan Ion Logam pada Kerangka	11
2.6	Karakterisasi ZIF-8	13
2.6.1	Difraksi Sinar-X (XRD)	13
2.6.2	<i>Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy</i> (FTIR)	16
2.6.3	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	18
2.6.4	<i>Energy Dispersive X-Ray</i> (EDX)	19
2.6.5	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA)	20

BAB III METODOLOGI

3.1	Alat dan Bahan	23
3.1.1	Alat	23
3.1.2	Bahan	23
3.2	Prosedur Kerja	23
3.2.1	Sintesis <i>Zeolitic Imidazolate Frameworks</i> -8 (ZIF-8)	23
3.2.2	Sintesis Ni-ZIF-8	24
3.3	Karakterisasi Hasil Sintesis	25

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1	Sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8	27
4.2	Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis	30
4.2.1	Hasil Karakterisasi Dengan Difraksi Sinar-X (XRD)	30
4.2.2	Hasil Karakterisasi Dengan Spektrofotometer <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	34

4.2.3	Hasil Karakterisasi Dengan <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX)	37
4.2.4	Hasil Karakterisasi Dengan <i>Thermal Gravimetric Analysis</i> (TGA)	46

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan	51
5.2	Saran	51

DAFTAR PUSTAKA	53
-----------------------	----

LAMPIRAN	61
-----------------	----

BIODATA PENULIS	69
------------------------	----

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Komposisi, topologi dan diameter pori (Park dkk., 2006)	8
Tabel 3.1	Komposisi bahan untuk sintesis Ni-ZIF-8	24
Tabel 4.1	Perbandingan nilai 2 puncak difraktogram material ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan ZIF-8 simulasi (Bao dkk., 2013)	32
Tabel 4.2	Derajat kristalinitas dari material ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan variasi <i>doping</i> Ni	33
Tabel 4.3	Perbandingan nilai bilangan gelombang padatan ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 hasil sintesis dengan ZIF-8 simulasi (He dkk., 2014)	36
Tabel 4.4	Perbandingan persentase berat unsur- unsur penyusun dari masing-masing padatan hasil sintesis	41
Tabel 4.5	Persentase pengurangan berat masing- masing padatan hasil sintesis	47
Tabel 4.6	Stabilitas padatan hasil sintesis terhadap suhu	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kristal MOF: a) MIL-101 (Ferey dkk., 2005), b) IRMOF-20 (Rowsell dan Yaghi, 2004).	6
Gambar 2.2	Struktur material ZIF-8 (a) kerangka sodalit ZIF-8, (b) unit satuan ZIF-8 (Park dkk., 2006)	9
Gambar 2.3	Foto SEM material ZIF-8 dengan pelarut berbeda (a) pelarut air (Pan dkk., 2011) (b) Pelarut DMF (Kurniansyah, 2013)	11
Gambar 2.4	Pola XRD dari material Zn-MOF-74 dengan variasi penambahan logam Co (Botas dkk., 2010)	12
Gambar 2.5	Sistem alat analisis Difraksi sinar-X (XRD) (Rakhmatullah, 2007).	14
Gambar 2.6	Ilustrasi prinsip XRD sesuai Hukum Bragg (Cullity, 1956)	15
Gambar 2.7	Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis (a) ZIF-8 simulasi dan hasil sintesis dengan <i>microwave irradiation</i> perbandingan molar MeIM/ Zn^{2+} (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 20 (Bao dkk., 2013)	16
Gambar 2.8	Spektra FT-IR untuk ZIF-8 dan ZIF-8 yang telah dilakukan pemanasan (<i>thermal annealing</i>) pada suhu dan waktu tertentu (Gadipelli dkk., 2014)	17
Gambar 2.9	Foto SEM dari ZIF-8 dengan perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (a) 1:2:400, (b) 1:4:400, (c) 1:8:400 (Chen dkk., 2014)	19
Gambar 2.10	Spektrum EDX pada ZIF-8@ SiO_2 (He dkk., 2014)	20

Gambar 2.11	Termogram material ZIF-8 (Cravillon dkk., 2011)	21
Gambar 4.1	Campuran reaksi setelah pengadukan (a) ZIF-8; (b) Ni-ZIF-8 (30, 20, 10 dan 5%) berturut-turut	28
Gambar 4.2	Filtrat pertama Ni-ZIF-8 5, 10, 20 dan 30%.	29
Gambar 4.3	Kurva Perubahan Massa Ni-ZIF-8 (Ni= 0, 5, 10, 20 dan 30%)	30
Gambar 4.4	Perbandingan difraktogram material hasil sintesis dengan ZIF-8 simulasi (a) ZIF-8 simulasi (Bao dkk., 2013); (b) ZIF-8; (c) Ni-ZIF-8 5%; (d) Ni-ZIF-8 10%; (e) Ni-ZIF-8 20% dan (f) Ni-ZIF-8 30%	31
Gambar 4.5	Spektra FTIR padatan hasil sintesis dengan referensi (a) ZIF-8 referensi (He dkk., 2014); (b) Ni-ZIF-8 20%; (c) Ni-ZIF-8 5% dan (d) ZIF-8	35
Gambar 4.6	(a) dan (b) foto SEM padatan ZIF-8 dengan perbesaran berbeda	38
Gambar 4.7	(a) dan (b) foto SEM padatan Ni-ZIF-8 5% dengan perbesaran berbeda	39
Gambar 4.8	(a) dan (b) foto SEM padatan Ni-ZIF-8 20% dengan perbesaran berbeda	40
Gambar 4.9	Hasil SEM EDX dan <i>mapping</i> unsur penyusun padatan ZIF-8	43
Gambar 4.10	Hasil SEM EDX dan <i>mapping</i> unsur penyusun padatan ZIF-8 Ni-ZIF-8 5%	44
Gambar 4.11	Hasil SEM EDX dan <i>mapping</i> unsur penyusun padatan ZIF-8 Ni-ZIF-8 20%	46
Gambar 4.12	Kurva analisis TGA padatan hasil sintesis (a) ZIF-8, (b) Ni-ZIF-8 5% dan (c) Ni-ZIF-8 20%	48

[illegible]

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Penelitian mengenai sintesis maupun adsorpsi material berpori telah berkembang pesat. Diantara beberapa material berpori, *Metal Organic Framework* (MOF) merupakan material berpori yang banyak dikembangkan karena memiliki luas permukaan dan kristalinitas yang tinggi (Jiang dkk., 2013). *Metal Organic Framework* (MOF) merupakan material kristalin dengan struktur pori dua dan tiga dimensi yang terdiri dari pusat atau logam pengikat yang dihubungkan dengan *organic linker* serta memiliki stabilitas termal dan mekanik yang tinggi. Karakteristik yang paling berbeda dari MOF jika dibandingkan dengan material berpori yang lain adalah porositas dan ukuran porinya yang dapat dikontrol melalui seleksi ion logam yang sesuai dan *organic linker* yang bermacam-macam (Hirscher dkk., 2010). MOF telah banyak digunakan sebagai katalis, penyimpan gas, agen pembawa obat, penyerap molekul organik, sensor kimia, luminesense dan juga digunakan dalam proses pemisahan dan pemurnian (Zhang dkk., 2014).

ZIF (*Zeolite Imidazole Framework*) merupakan material subklas terbaru dari MOF dengan stabilitas termal dan kimia yang tinggi. Topologi kristal ZIF mirip dengan kerangka zeolit aluminosilikat dimana Si atau Al digantikan oleh logam transisi seperti Zn(II), Co(II) dan In(II) dan jembatan penghubung oksigen digantikan oleh ligan Imidazol (Park dkk., 2006). ZIF memiliki sifat yang sama dengan beberapa tipe zeolit tetrahedral seperti luas permukaan yang tinggi, mikropori yang seragam dan kristalinitas yang tinggi (Phan dkk., 2010 dan Banerjee dkk., 2008). Sintesis beberapa tipe ZIF dengan variasi ion logam Zn(II) atau Co(II) dan unit imidazol dihasilkan ZIF-1 hingga ZIF-12 (Phan dkk., 2010). ZIF-8 merupakan salah satu material ZIF yang

telah diteliti secara luas aplikasinya sebagai material penyimpan gas (Banerjee dkk., 2009), katalis (Chizallet dkk., 2010), pemisah gas (Li dkk., 2009) dan sensor (Lu dan Hupp, 2010).

ZIF-8 adalah salah satu jenis ZIF yang mempunyai struktur kristal sodalit (SOD). Struktur kristal sodalit menarik banyak peneliti untuk dikembangkan karena sifat kristal yang lebih stabil terhadap suhu tinggi dibandingkan dengan material MOF yang lain. Selain itu, ZIF-8 mempunyai luas permukaan ($1947 \text{ m}^2/\text{g}$), diameter pori ($11,6 \text{ \AA}$) dan volume pori ($0,663 \text{ cm}^3/\text{g}$) yang cukup besar (Tan dkk., 2010). Beberapa metode telah digunakan untuk sintesis kristal ZIF-8 berukuran nano atau mikro seperti metode solvotermal (Shi dkk., 2011), *ultrasound*, *microwave* dan termokimia (Lin dkk., 2011).

Secara umum, sintesis ZIF-8 menggunakan logam Zn^{2+} dan ligan imidazol dengan media pelarut organik seperti N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dietilformamida (DEF), N-metilpirolidinon, metanol dan campuran DMF/metanol (Cravillon dkk., 2011). Sintesis dengan pelarut organik dinilai belum efektif karena harga pelarut yang mahal, beracun, mudah terbakar dan tidak ramah lingkungan, sehingga beberapa peneliti mulai mencari alternatif penggunaan pelarut yang lebih ramah lingkungan. Salah satu alternatif pelarut yang digunakan adalah air. Pan dkk. (2011) telah berhasil melakukan sintesis ZIF-8 dengan pelarut air pada suhu kamar. Namun, metode ini belum efektif karena menggunakan perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}:\text{MeIM}$ yang terlalu besar (1:70). Sintesis ZIF-8 dengan pelarut air pada perbandingan molar yang lebih rendah ($\text{Zn}^{2+}:\text{MeIM} = 1:40$) juga telah dilaporkan oleh Kida dkk. (2013).

Penambahan beberapa senyawa basa amina seperti poliamina, n-butilamina, trietilamina (TEA) dan piridin dilaporkan dapat bertindak sebagai agen deprotonasi ligan organik, sehingga penggunaan ligan organik dalam sintesis ZIF-8 dapat dikurangi. Sintesis ZIF-8 dengan perbandingan ion Zn^{2+} dan ligan 2-metilimidazol (1:2) dengan pelarut metanol dan penambahan basa amonium hidroksida telah berhasil dilakukan (Zhu dkk., 2012).

Gross dkk. (2012) juga melaporkan penggunaan trietilamina (TEA) dalam sintesis ZIF-8 dengan pelarut air dapat mengurangi perbandingan molar ion Zn^{2+} dan ligan imidazol dari 1:16 menjadi 1:4. Penggunaan pelarut yang efektif pada sintesis ZIF-8 merupakan tantangan besar bagi para peneliti.

Penambahan ion logam ke dalam struktur MOF dikenal sebagai metode yang efektif untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi dan aktivitas katalitik. Yang dkk. (2014) telah melaporkan penambahan nikel pada sintesis MOF-5. Sintesis ini menghasilkan material MOF-5 dengan morfologi dan ukuran yang lebih seragam. Penambahan logam Co pada MOF-74 (Co10-MOF-74) juga menghasilkan material dengan luas permukaan *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) yang lebih besar dibandingkan dengan MOF-74. Material Co10-MOF-74 mempunyai luas permukaan BET sebesar $1111 \text{ m}^2/\text{g}$ dibandingkan dengan material MOF-74 yang mempunyai luas permukaan BET sebesar $850 \text{ m}^2/\text{g}$ (Botas dkk., 2010).

1.2 Permasalahan

Sintesis ZIF-8 dengan pelarut air masih memiliki kekurangan karena perbandingan molar logam Zn^{2+} dan ligan imidazol yang besar (1:70) (Pan dkk., 2011), sehingga dibutuhkan suatu cara agar perbandingan molar logam Zn^{2+} dan ligan imidazol dapat dikurangi. Penambahan basa amina sebagai agen deprotonasi ligan dilaporkan dapat mengurangi perbandingan molar logam Zn^{2+} dan ligan imidazol (Gross dkk., 2012). Penambahan logam Ni sebagai *doping* pada MOF dapat mempengaruhi karakteristik MOF yang dihasilkan (Yang dkk., 2014). Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mempelajari sintesis material ZIF-8 dengan pelarut air dan penambahan amonium hidroksida sebagai agen deprotonasi dengan perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}:\text{MeIM}$ yang rendah (1:2). Penelitian ini juga mempelajari pengaruh *doping* logam nikel pada sintesis Ni-ZIF-8 dengan variasi *doping* Ni sebesar 5, 10, 20 dan 30%.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan padatan ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan pelarut air.

1.4 Manfaat

Hasil dari penelitian ini diharapkan memberikan informasi ilmiah mengenai karakteristik dari padatan ZIF-8 hasil sintesis. Adanya pengetahuan mengenai karakteristik padatan tersebut diharapkan dapat membantu penelitian mengenai metode sintesis ZIF-8.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

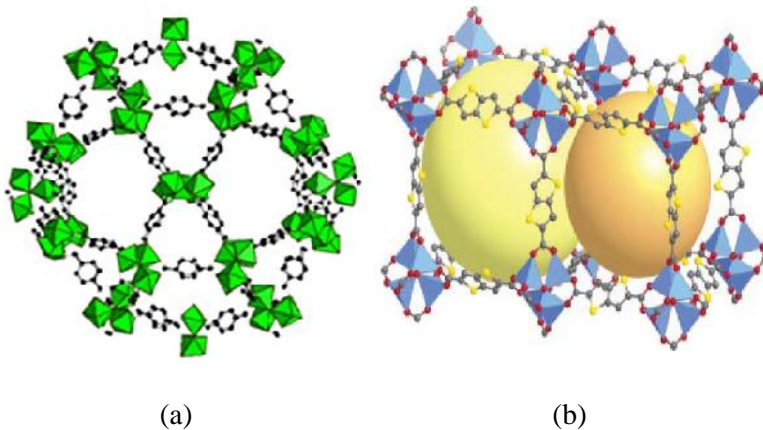
2.1 Material Berpori

Material berpori ditemukan pada berbagai subklas material seperti zeolit mikropori, silika mesopori, oksida logam dan polimer makropori. Material-material tersebut menjadi salah satu material penting yang digunakan untuk berbagai aplikasi terutama pada teknologi dalam bidang energi (Schuth dan Schmidt, 2002). Secara luas, material berpori digunakan sebagai katalis, adsorben dan penukar ion. Klasifikasi dari material berpori ditentukan dari ukuran diameter pori. Berdasarkan aturan IUPAC, ukuran diameter dari mikropori (<2 nm), mesopori (2-50) nm) dan makropori (>50 nm). Material mesopori umumnya terbentuk dari material anorganik dan material organik. Padatan material anorganik seperti silika dan oksida logam biasanya memiliki struktur kristal yang lebih kuat, sedangkan padatan mesopori organik seperti karbon aktif memiliki struktur yang lebih amorf. Material berpori juga dapat dibentuk dari campuran material organik dan anorganik seperti senyawa mesopori organosilika dan *metal organic framework* (MOF). Material berpori dengan kombinasi senyawa logam dan ligan organik ini mempunyai keunggulan karakteristik dibandingkan dengan bahan anorganik konvensional baik mikropori maupun mesopori dan memiliki banyak potensi aplikasi (Ferey dkk., 2005)

2.2 Metal Organic Framework (MOF)

Metal Organic Framework (MOF) merupakan padatan kristalin dengan ligan organik multidentat yang terhubung pada ion logam. Sebagian besar MOF mempunyai kerangka tiga dimensi dengan pori-pori seragam yang saling berhubungan. Material ini mempunyai banyak variasi susunan struktur kerangka, gugus fungsi, ukuran pori dan porositas (Prasanth dkk.,

2011). Beberapa grup peneliti telah melaporkan sintesis dari MOF-5 (IRMOF-1), IRMOF-20, Cu-BTC ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ atau HKUST-1), MMOF, ZIFs (ZIF-8 dan ZIF-7) dan $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2$ (Zhang dkk., 2011). *Metal organic framework* dapat diaplikasikan sebagai material adsorpsi untuk H_2 , CO_2 dan CH_4 karena memiliki luas permukaan yang tinggi dan porositas yang permanen (Wu dkk., 2012). Struktur MOF dipengaruhi oleh karakteristik dari ligan yang menyusunnya seperti sudut, panjang ligan, *bulkiness*, kiralitas dan sebagainya. Pada sintesis MOF, beberapa parameter yang harus diperhatikan adalah suhu reaksi, tingkat kelarutan dari reaktan dan pelarut, pH dari larutan dan konsentrasi *metal salt* dan ligan (yang dapat divariasikan) (Kuppler, 2009).



Gambar 2.1 Struktur Kristal MOF: a) MIL-101 (Ferey dkk., 2005), b) IRMOF-20 (Rowsell dan Yaghi, 2004)

Keunggulan karakteristik MOF adalah struktur kerangka pori yang dapat difungsionalisasi dengan logam lain. Struktur kerangka MOF juga dapat dikontrol dengan pemilihan logam dan ligan organik. MOF memiliki beberapa keunggulan karakteristik seperti stabilitas terhadap suhu, volume pori dan luas permukaan yang tinggi, sehingga berpotensi untuk digunakan pada berbagai

aplikasi seperti katalis, material adsorpsi, material pemisah dan penukar ion. Material MOF umumnya memiliki volume pori pada kisaran 0,2 hingga 0,8 cm³/g, namun pada beberapa MOF ukuran porinya dapat mencapai 1.1 cm³/g (Rowse dkk., 2004; Latroche dkk., 2006). MOF yang telah digunakan untuk penyimpanan hidrogen diantaranya adalah MOF-5, MOF-74, MOF-177, HKUST-1, MIL-100, MIL-101, ZIF-95 dan lain-lain (Xiao dan Yuan, 2009). Material MOF yang diaplikasikan sebagai katalis diantaranya adalah Cu₃(BTC)₂, MIL-101, PCN-100 dan sebagainya (Xuan dkk., 2011).

2.3 Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)

Material *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF) adalah subklas baru dari MOF. ZIF terbentuk dari logam dan ligan organik. Koordinasi logam dan ligan organik membentuk kerangka M-Im-M (M = Zn, Co dan Im = Imidazol). Struktur kerangka dari material ZIF mirip dengan beberapa zeolit aluminosilikat. Hal ini berdasarkan fakta bahwa jembatan dari fragmen M-Im-M mirip dengan jembatan Si-O-Si yang membentuk sudut 145°. Sebagian besar material ZIF memiliki topologi tetrahedral. ZIF mempunyai beberapa sifat yang serupa dengan zeolit seperti luas permukaan yang tinggi, mikropori yang seragam dan kristalinitas yang tinggi (Chen dkk., 2014).

Sintesis beberapa tipe ZIF dengan variasi ion logam dan unit imidazol dihasilkan ZIF-1 hingga ZIF-12. Struktur kerangka ZIF ini terbentuk dari reaksi ligan imidazol dengan logam yang berbeda seperti Zn(II), Co(II) dan In(III). ZIF mempunyai beberapa topologi struktur kerangka kristal. Topologi ini sesuai dengan koordinasi logam dan ligan yang membentuk struktur ZIF. Beberapa topologi struktur kerangka ZIF antara lain *Body-Centered Tetragonal* (BCT), *Density Functional Theory* (DFT), *Gismodine* (GIS), *Sodalit* (SOD), *Merlinoite* (MER) dan *Rhombohedral* (RHO).

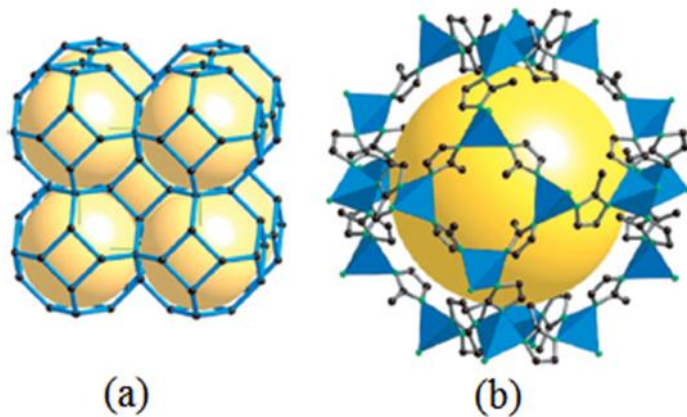
Tabel 2.1 Komposisi, topologi dan diameter pori (Park dkk., 2006)

ZIF-n	Komposisi	Topologi	Diameter (Å)
ZIF-1	Zn(IM)_2	BCT	6,94
ZIF-2	Zn(IM)_2	BCT	6,00
ZIF-3	Zn(IM)_2	DFT	8,02
ZIF-4	Zn(IM)_2	-	2,04
ZIF-5	$\text{In}_2\text{Zn}_3(\text{IM})_{12}$	-	3,03
ZIF-6	Zn(IM)_2	GIS	8,80
ZIF-7	Zn(PhIM)_2	SOD	4,31
ZIF-8	Zn(MeIM)_2	SOD	11,60
ZIF-9	Co(PhIM)_2	SOD	4,31
ZIF-10	Zn(IM)_2	MER	12,12
ZIF-11	Zn(PhIM)_2	RHO	14,64
ZIF-12	Co(PhIM)_2	RHO	14,64

2.4 Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)

Zeolitic Imidazole Framework-8 merupakan salah satu material ZIF yang paling banyak dipelajari oleh peneliti. Material ini memiliki struktur kerangka topologi sodalit (SOD) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3. Struktur kerangka ZIF-8 terbentuk dari ion logam Zn^{2+} dan ligan 2-metilimidazol (MeIM) dengan rumus molekul Zn(MeIM)_2 . ZIF-8 memiliki ukuran pori-pori sebesar 3,4 dimana ukuran pori ini lebih besar dari

diameter kinetika gas H_2 (2.89 Å) dan CO_2 (3.3 Å). ZIF-8 juga mempunyai luas permukaan yang tinggi sebesar 1,947 m^2/g dan volume pori sebesar 0,663 cm^3/g . Hal ini merupakan keunggulan karakteristik ZIF-8 untuk digunakan dalam berbagai aplikasi (Park dkk., 2006). ZIF-8 telah digunakan sebagai penyimpan gas, material pemisah, katalis heterogen dan sensor kimia (Bao dkk., 2013).

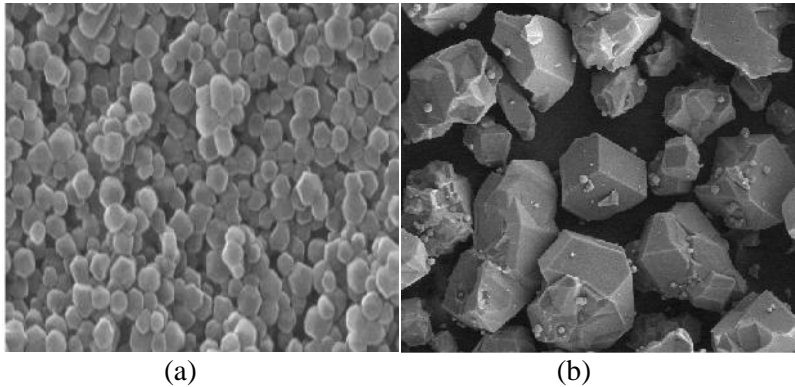


Gambar 2.2 Struktur material ZIF-8 (a) kerangka sodalit ZIF-8, (b) unit satuan ZIF-8 (Park dkk., 2006)

Secara konvensional, sintesis ZIF-8 dilakukan dengan metode solvothermal. Seng nitrat dan MeIM direaksikan pada media pelarut yang dipanaskan hingga suhu 140 °C selama 24 jam. Selanjutnya, campuran dibiarkan pada suhu kamar dan larutan induk dipisahkan dari padatan ZIF-8 dengan dekantasi. Pelarut yang tersisa pada padatan ZIF-8 dihilangkan dengan penambahan kloroform. Setelah itu, padatan dicuci dengan DMF dan dikeringkan dalam udara terbuka. Material ZIF-8 dari sintesis tersebut mempunyai diameter pori 11,6 Å; volume pori 0,663 cm^3/g dan luas permukaan 1,947 m^2/g (Park dkk., 2006).

Pelarut yang digunakan dalam sintesis ZIF-8 umumnya adalah pelarut organik seperti N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-diethylformamida (DEF), N-metilpirolidinon, metanol dan campuran pelarut seperti DMF/metanol. Berbagai metode sintesis telah dilakukan untuk penelitian lebih lanjut tentang sintesis ZIF-8. Zhang dkk. (2011) telah melakukan sintesis ZIF-8 dengan perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ (1:1) dalam pelarut DMF pada suhu pemanasan 140 °C selama 24 jam. Sintesis tersebut berhasil mendapatkan material dengan kristanilitas tinggi dan luas permukaan sebesar 1025 m²/g. Venna dkk. (2010) melakukan sintesis dengan pelarut metanol pada suhu pemanasan 150 °C selama 5 jam. Penelitian tersebut juga mendapatkan material dengan luas permukaan 1072 m²/g. Perbandingan logam dan ligan $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ yang digunakan pada penelitian tersebut adalah $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ (1:8).

Sintesis ZIF-8 dengan pelarut air telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Pan dkk. (2011) melakukan sintesis dengan pelarut air pada suhu kamar. Material yang didapatkan berupa kristal dengan ukuran ~85 nm dengan luas permukaan sebesar 1079 m²/g. Pada penelitian tersebut, perbandingan molar logam dan ligan $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ yang digunakan cukup besar yaitu $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ (1:70). Sintesis ZIF-8 dengan pelarut air juga telah dilakukan oleh Kida dkk. (2013). Namun, perbandingan molar logam dan ligan $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ yang digunakan lebih rendah yaitu 1:40. Penambahan beberapa senyawa amina seperti trietilamina (TEA), n-butilamina dan poliamina menjadi alternatif untuk mengurangi perbandingan molar logam dan ligan $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$ pada sintesis ZIF-8 dengan pelarut air. Penambahan senyawa amina dilaporkan dapat membantu deprotonasi ligan imidazol. Gross dkk. (2012) melaporkan penambahan trietilamina (TEA) pada sintesis ZIF-8 dengan pelarut air dapat mengurangi perbandingan molar ion logam Zn^{2+} dan ligan imidazol dari 1:16 menjadi 1:4.

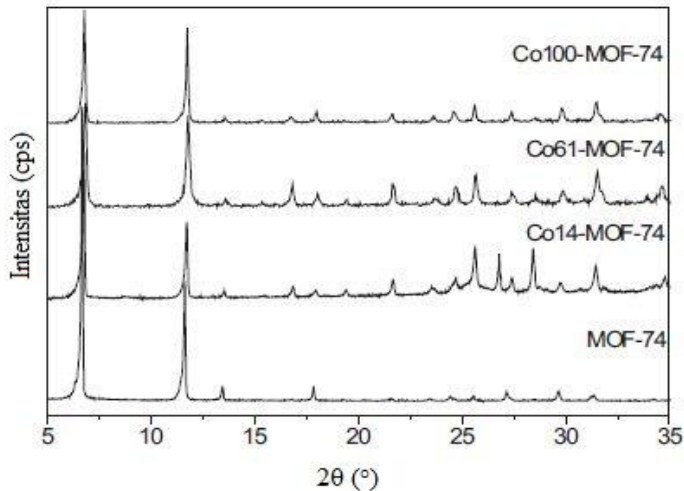


Gambar 3.3 Foto SEM material ZIF-8 dengan pelarut berbeda (a) pelarut air (Pan dkk., 2011) (b) Pelarut DMF (Kurniansyah, 2013)

Hasil foto SEM pada Gambar 2.3 menunjukkan bahwa penggunaan pelarut air dalam sintesis ZIF-8 mempengaruhi material hasil sintesis. Hasil sintesis dengan pelarut air mempunyai kristal yang lebih kecil dibandingkan ZIF-8 dengan pelarut DMF. Beberapa hal dapat mempengaruhi material sintesis ZIF-8 yang dihasilkan seperti perbedaan molar logam dan ligan, perbedaan media pelarut dan perbedaan suhu sintesis (Park dkk., 2006).

2.5 Pengaruh Penambahan Ion Logam pada Kerangka

Penambahan logam pada material berpori dilakukan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi, meningkatkan keasaman dan meningkatkan aktivitas katalitik material tersebut. Botas dkk. (2011) melaporkan sintesis material Zn-MOF-74 dengan penambahan logam Co (Co-Zn-MOF-74). Pada penelitian tersebut, Co-Zn-MOF-74 disintesis dengan berbagai variasi rasio Zn/Co. penambahan logam Co dilaporkan tidak merubah struktur kristalin dan tetap didapatkan struktur oktahedral sesuai hasil karakterisasi pada Gambar 2.5.



Gambar 2.4 Pola XRD dari material Zn-MOF-74 dengan variasi penambahan logam Co (Botas dkk., 2011)

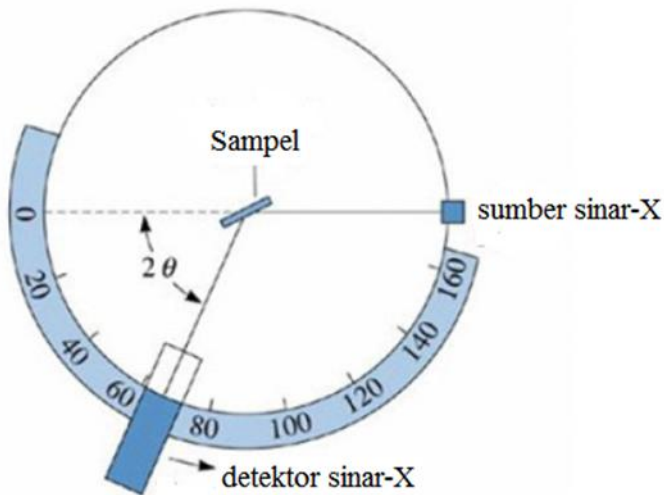
Sintesis MOF-C30 dengan penambahan Li (Li-MOF-C30) menghasilkan material yang dapat menyerap gas hidrogen lebih baik. Li-MOF-C30 dapat menyerap gas hidrogen 3,89 %berat pada tekanan 20 bar dan 4,56 %berat pada tekanan 50 bar. MOF-C30 tanpa penambahan Li hanya mampu menyerap 0,25 dan 0,56 %berat pada tekanan 20 dan 50 bar. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan Li mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi gas hidrogen hampir 10 kali lebih baik (Hu dan Zhang, 2010). Yang dkk. (2014) berhasil melakukan sintesis MOF-5 dengan nikel sebagai material *doping* (Ni-MOF-5). Pada penelitian tersebut, sintesis Ni-MOF-5 dilakukan dengan variasi rasio volume etanol:DMF dan variasi konsentrasi reaktan. Material Ni-MOF-5 memiliki ukuran kristal, tingkat hidrostabilitas dan porositas yang lebih besar dibandingkan dengan ukuran kristal MOF-5, sehingga membuka peluang untuk aplikasinya sebagai katalis.

2.6 Karakterisasi ZIF-8

2.6.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

X-Ray Powder Diffraction analysis (XRD), *X-Ray Emission Spectral analysis*, yang dilengkapi oleh analisis fluoresen sinar-X, dan analisis adsorpsi sinar-X merupakan metode-metode penting untuk tujuan analitik (Ewing, 1985). Analisis dengan Difraksi sinar-X bertujuan untuk mengetahui substansi kristalin dari sebuah senyawa seperti tingkat kekristalan, kemurnian, bentuk kristal dan senyawa yang terkandung pada sampel. Secara umum, prinsip kerja XRD yaitu menembakkan suatu sinar monokromatik pada bidang sebuah kristal dengan sudut tertentu. Sinar-X yang dipantulkan oleh bidang kristal akan diterima oleh detektor dan diolah dengan komputer. Hasil pembacaan pantulan sinar-X digambarkan dalam bentuk puncak-puncak pada difraktogram. Sudut pantulan yang dihasilkan tergantung pada parameter sel, kelas kristal, jenis kisi dan panjang gelombang yang digunakan (Weller, 1996).

Hukum Bragg adalah perumusan matematika tentang persyaratan yang harus dipenuhi agar berkas sinar-X yang dipantulkan merupakan berkas difraksi. Menurut pendekatan Bragg, kristal dapat dipandang terdiri atas bidang-bidang datar (kisi kristal) yang masing-masing berfungsi sebagai cermin semi transparan. Jika sinar-X ditembakkan pada tumpukan bidang datar tersebut, maka beberapa sinar dipantulkan oleh bidang tersebut dengan sudut pantul yang sama dengan sudut datang, sedangkan sisanya akan diteruskan menembus bidang. Gambar 2.5 menunjukkan sistem alat analisis XRD.



Gambar 2.5 Sistem alat analisis Difraksi sinar-X (XRD)
(Rakhmatullah, 2007)

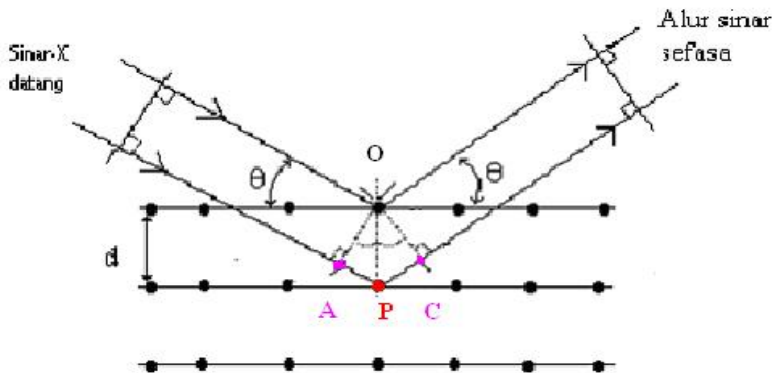
Syarat terjadi difraksi yaitu :

1. Jarak antara lapisan dari atom-atom secara kasar harus sama dengan panjang gelombang radiasi.
2. Pusat hamburan harus terdistribusi teratur dalam ruang Bragg yang menggambarkan difraksi sinar-X oleh kristal.

Persamaan Hukum Bragg didefinisikan pada persamaan berikut :

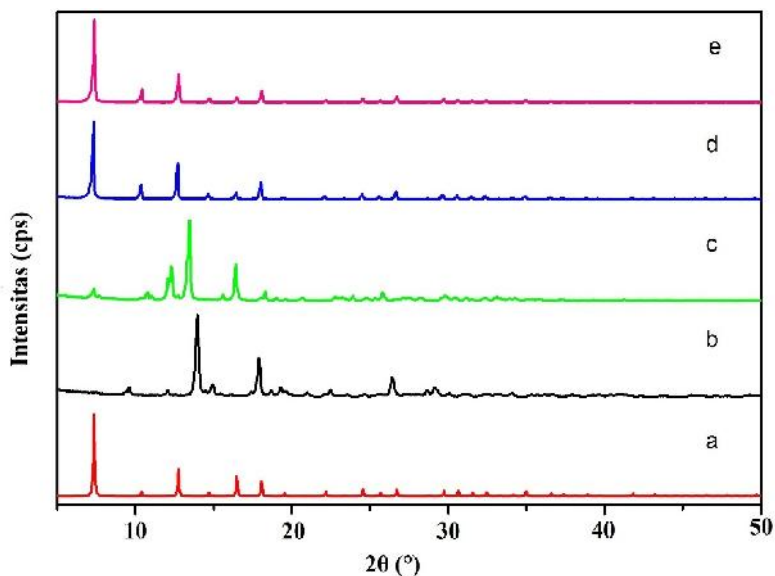
$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

dimana n = bilangan bulat, λ = panjang gelombang sinar-X, θ = sudut dan d = jarak antar bidang. Sinar-X dipantulkan dari kristal hanya pada saat sudutnya memenuhi persamaan Bragg, selain dari sudut tersebut maka akan terjadi interferensi destruktif (Cullity, 1956).



Gambar 2.6 Ilustrasi prinsip XRD sesuai Hukum Bragg (Cullity, 1956)

Difraktogram pada Gambar 2.7 menunjukkan puncak karakteristik material ZIF-8 yang dilakukan oleh Bao dkk. (2010). Pada penelitian tersebut, sintesis ZIF-8 dilakukan dengan perbandingan molar logam Zn^{2+} dan ligan MeIM 2, 5, 10 dan 20. Puncak karakteristik ZIF-8 muncul pada daerah $7,29^\circ$ dengan intensitas yang tinggi, puncak $10,32^\circ$ dengan intensitas rendah, puncak pada daerah $12,65^\circ$ dengan intensitas sedang, puncak dengan intensitas tinggi pada daerah $16,50^\circ$ dan $18,10^\circ$. Pada penelitian tersebut, karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk mengetahui sekaligus membandingkan tingkat kristalinitas masing-masing padatan yang disintesis secara konvensional dan *microwave irradiation*..



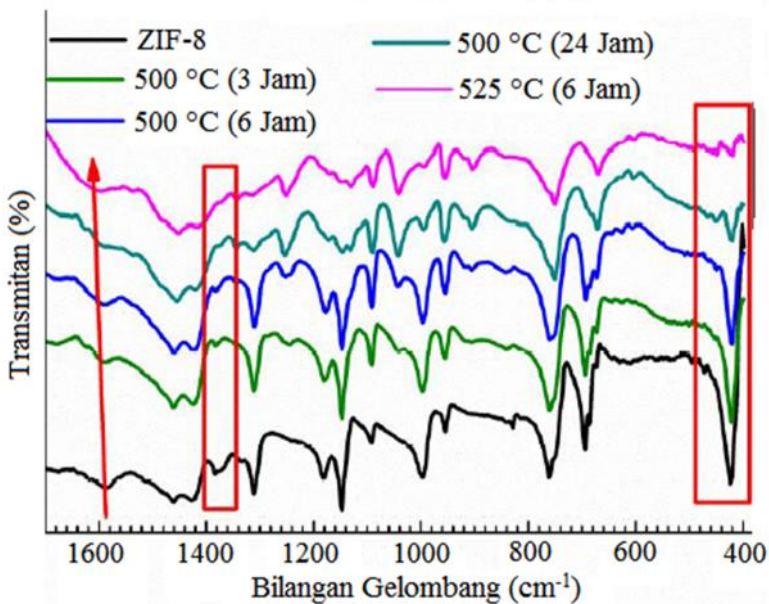
Gambar 2.7 Difraktogram ZIF-8 hasil sintesis (a) ZIF-8 simulasi dan hasil sintesis dengan *microwave irradiation* perbandingan molar MeIM/ Zn^{2+} (a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 20 (Bao dkk., 2013)

2.6.2 *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FT-IR)*

Karakterisasi dengan FTIR dilakukan untuk penentuan komposisi gugus fungsi dari padatan. FTIR juga dapat memberikan informasi dalam perkiraan struktur molekul. Analisis dengan metode ini didasarkan pada fakta bahwa molekul memiliki frekuensi spesifik yang berhubungan dengan vibrasi internal dari atom gugus fungsi. Plot hasil analisis berupa spektrum IR dari energi teradsorpsi versus frekuensi. Sampel yang dapat dianalisis berupa padatan, cair atau gas. Analisis FTIR berlangsung pada kisaran $7000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Keuntungan dari metode FTIR yaitu radiasi sumber sinar yang lebih tinggi, perbandingan sinyal yang ditingkatkan, waktu pengukuran yang lebih cepat dan akurasi pengukuran yang lebih tinggi.

dibandingkan dengan *spectrometer dispersive* cahaya konvensional (Sibilia, 1996).

Prinsip kerja analisis spektroskopi FTIR yaitu melewati sinar merah (*infra-red*) dengan frekuensi yang bervariasi pada interferometer. Sinyal yang terukur pada interferometer berupa interferogram. Sinyal ini diolah dengan metode matematika Fourier Transform, sehingga dihasilkan spektrum yang sama dengan spektrum spektroskopi inframerah konvensional (Griffiths dan Haseth, 2007). Perbandingan spektra FTIR ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Spektra FT-IR untuk ZIF-8 dan ZIF-8 yang telah dilakukan pemanasan (*thermal annealing*) pada suhu dan waktu tertentu (Gadipelli dkk., 2014)

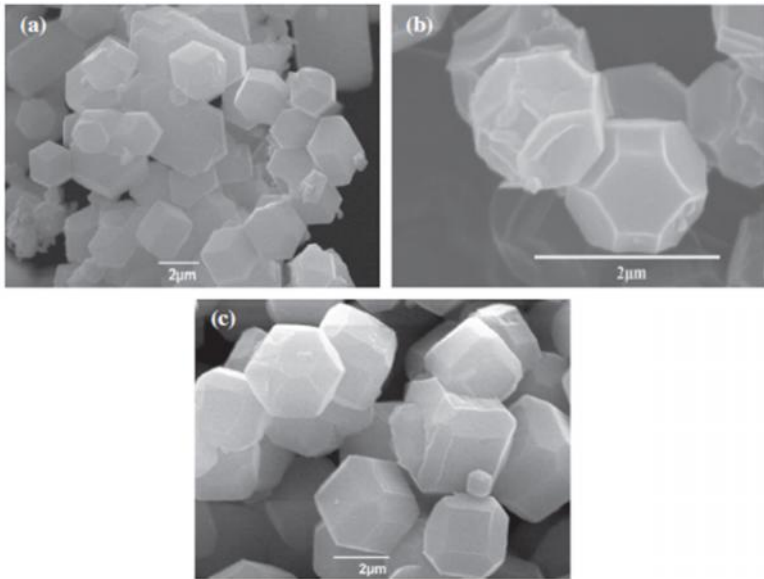
Spektra FTIR ZIF-8 pada Gambar 2.8 menunjukkan pita vibrasi pada bilangan gelombang sekitar 421 cm⁻¹. Vibrasi ini

merupakan vibrasi dari *stretching* ikatan dari Zn-N. Perbedaan spektra FTIR ZIF-8 dengan MeIM terlihat pada bilangan gelombang 2200-3400 cm^{-1} dimana pita lebar yang muncul pada MeIM tidak terdapat pada ZIF-8. Puncak pada bilangan gelombang tersebut menunjukkan ikatan hidrogen pada $\text{N-H}\cdots\text{N}$ dengan puncak 2650 cm^{-1} (Nguyen dkk, 2012).

2.6.3 *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

Scanning Electron Microscopy (SEM) merupakan salah satu mikroskop elektron untuk analisis suatu material dengan cara memindai material dengan sinar elektron. Analisis dengan SEM bertujuan untuk mengetahui struktur mikro suatu material yang meliputi informasi kristalografi permukaan partikel dan morfologi material. Morfologi yang diamati yaitu bentuk, ukuran dan susunan material. SEM menghasilkan gambar dengan resolusi lebih dari 1 nanometer dalam kondisi vakum bertekanan tinggi atau rendah dan kondisi basah. Prinsip kerja SEM adalah menembakkan permukaan material dengan sinar elektron yang dipantulkan dengan energi tinggi. Permukaan material yang terkena sinar elektron akan memantulkan kembali sinar elektron sekunder. Sinar pantulan elektron yang memiliki intensitas tinggi, dideteksi oleh suatu detektor dan diolah oleh program pengolahan citra yang terdapat pada komputer (Gedde, 1995).

Gambar 2.9 menunjukkan morfologi kristal ZIF-8 yang dilaporkan oleh Chen dkk. (2014). Penelitian tersebut menunjukkan hasil SEM dari material ZIF-8 yang disintesis dengan perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}/\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ (1:2:400, 1:4:400 dan 1:8:400).

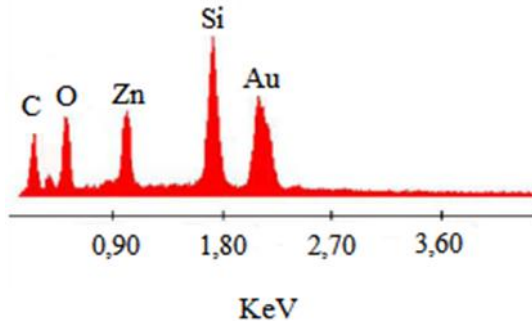


Gambar 2.9 Foto SEM dari ZIF-8 dengan perbandingan molar $\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}/\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$ (a) 1:2:400, (b) 1:4:400, (c) 1:8:400 (Chen dkk., 2014)

2.6.4 *Energy Dispersive X-Ray (EDX)*

Energy Dispersive X-Ray (EDX) adalah suatu teknik analisis yang bertujuan untuk mengetahui jenis atom atau unsur dari permukaan yang mengandung multi atom. EDX memberikan informasi dari sinar-X karakteristik, yaitu sinar-X yang dihasilkan ketika elektron dari kulit terluar berpindah ke kulit yang lebih dalam. Energi pancaran elektron dalam bentuk sinar-X dihitung oleh EDX. Hasil perhitungan tersebut berupa grafik puncak-puncak tertentu mewakili unsur yang terkandung pada sampel. EDX juga memiliki kemampuan dalam pemetaan elemen dengan warna berbeda-beda pada permukaan sampel. Analisis kuantitatif persentase masing-masing elemen juga dapat dilakukan dengan EDX (Goldstein, 2003). Cho dkk. (2013) telah melaporkan

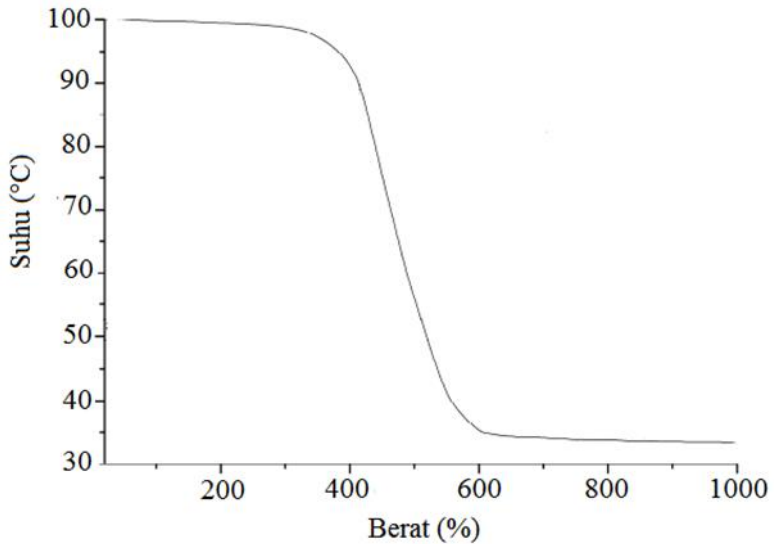
komposisi penyusun ZIF-8 yang terdiri dari unsur seng (Zn), nitrogen (N) dan oksigen (O).



Gambar 2.10 Spektrum EDX pada ZIF-8@SiO₂ (He dkk., 2014)

2.6.5 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Analisis dengan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) adalah salah satu metode dinamik berdasarkan proses hilangnya berat sampel melalui pengukuran secara kontinu sebagai fungsi suhu pada kecepatan tetap atau sebagai fungsi waktu. Metode analisis ini bertujuan untuk mengukur dan mempelajari kemurnian, kinetika kimia dan degradasi termal suatu material. TGA juga memberikan informasi tentang produk akhir dan menentukan perbedaan komposisi awal dan akhir suatu material. Analisis kuantitatif dengan TGA dapat digunakan pada bahan atau material yang mudah menguap. Hasil pengukuran berupa termogram massa sebagai fungsi suhu. Pengukuran dengan TGA menggunakan gas inert seperti gas helium, argon dan nitrogen. Prinsip kerja TGA adalah memanaskan sampel pada suhu tinggi dan mengukur berat sampel yang terdekomposisi seiring dengan meningkatnya suhu (Smallman dan Bishop, 1995). Termogram dari ZIF-8 yang telah disintesis oleh Cravillon dkk. (2011) ditampilkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Termogram material ZIF-8 (Cravillon dkk., 2011)

Termogram material ZIF-8 menunjukkan adanya penurunan berat yang signifikan sebesar 65% dari berat awalnya pada suhu 300-600 °C. Kestabilan dari ZIF-8 terhadap suhu dapat dilihat melalui termogram tersebut dimana kestabilan ZIF-8 pada suhu 300 °C (Cravillon dkk., 2011).

“halaman sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia, gelas ukur, neraca analitik, botol timbang, botol reaksi, pengaduk magnetik, pengaduk kaca, pipet tetes, pompa vakum, botol vial, oven, *X-Ray diffraction* (XRD) (XRD-JEOL), spektrofotometer FT-IR (8400S Shimadzu), *Scanning Electron Microscope* (SEM-Zeiss, EVO MA10), instrumen analisis termogravimetri (TGA-METTLER TOLEDO).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, 99,0%), 2-metilimidazol (MeIM, Sigma-Aldrich, 99,0%), amonium hidroksida (NH_4OH , Sigma-Aldrich, 28,0%), nikel klorida heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan aquades.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis Zeolitic Imidazole Framework-8 (ZIF-8)

Sintesis material ZIF-8 dilakukan seperti pada metode sintesis ZIF-8 oleh He dkk. (2014) dan Chen dkk. (2014). Keduanya menggunakan pelarut air dan penambahan amonium hidroksida dengan perbandingan logam/ligan ($\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$) 1:2 pada suhu kamar. Sintesis ZIF-8 dilakukan dengan perbandingan mol 1 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$: 2 MeIM : 32 NH_3 : 157 H_2O . Sebanyak 0,8924 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dilarutkan dengan 4,5 mL aquades dan 0,4930 g MeIM dilarutkan dengan 6,3 mL NH_4OH . Masing-masing larutan diaduk untuk mendapatkan larutan yang homogen. Selanjutnya, kedua larutan dicampurkan dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 10 menit pada suhu kamar. Endapan yang terbentuk

kemudian didekantasi dan dicuci dengan aquades hingga $\text{pH} = 7$. Endapan dikeringkan dalam kondisi vakum pada suhu $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 4 jam dan selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam.

3.2.2 Sintesis Ni-ZIF-8

Sintesis Ni-ZIF-8 dilakukan dengan variasi *doping* Ni sebesar 5, 10, 20 dan 30%. Material Ni-ZIF-8 disintesis dengan komposisi sesuai Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Komposisi bahan untuk sintesis Ni-ZIF-8

Sampel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)
Ni-ZIF-8 5%	0,0486	0,8507
Ni-ZIF-8 10%	0,0894	0,8116
Ni-ZIF-8 20%	0,1793	0,7190
Ni-ZIF-8 30%	0,2665	0, 6247

Sintesis material Ni-ZIF-8 dilakukan seperti pada metode sintesis ZIF-8 oleh He dkk. (2014) dan Chen dkk. (2014). Komposisi bahan-bahan pada Tabel 3.1 ditempatkan dalam botol reaksi tertutup dan dilarutkan dengan 4,5 mL aquades. Sebanyak 0,4930 g MeIM dilarutkan dengan 6,3 mL NH_4OH . Masing-masing larutan diaduk untuk mendapatkan larutan yang homogen. Selanjutnya, kedua larutan dicampurkan dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 10 menit pada suhu kamar. Endapan yang terbentuk kemudian didekantasi dan dicuci dengan aquades hingga $\text{pH} = 7$. Endapan dikeringkan dalam kondisi vakum pada suhu $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 4 jam dan selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam. Padatan yang diperoleh

dinotasikan sesuai jumlah Ni yang ditambahkan dalam sintesis yaitu berturut-turut Ni-ZIF-8 5, 10, 20 dan 30%.

3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis

Morfologi material hasil sintesis dikarakterisasi dengan *powder X-Ray Diffraction* (pXRD). Analisis XRD dilakukan dengan difraktometer sinar-X dari Philips 1830. Serbuk sampel dimasukkan kedalam specimen holder, kemudian analisis dilakukan pada 2θ antara 2° sampai 50° dengan laju $0,05^\circ/\text{menit}$. Sumber sinar-X yang digunakan adalah Cu-K α dengan panjang gelombang (λ) $1,54056 \text{ \AA}$, voltase 40 kV dan arus 30 mA.

Karakterisasi padatan hasil sintesis dengan FT-IR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi. Spektra IR direkam dengan spektrometer DIGILAB FTS 7000. Serbuk hasil sintesis dicampurkan dengan KBr dan dibentuk menjadi pelet. Pelet dimasukkan kedalam sampel holder dan diukur serapannya pada bilangan gelombang $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Analisis SEM bertujuan untuk menentukan struktur kristalin dan mendapatkan ukuran partikel dari material ZIF-8. Preparasi sampel ZIF-8 dilakukan dengan meletakkan sedikit sampel pada permukaan sampel *holder* yang telah diberi *carbon tipe* kemudian dilakukan *coating* berlapis emas agar permukaan sampel dapat terdeteksi oleh SEM.

Stabilitas termal ZIF-8 dikarakterisasi dengan analisis termogravimetri (TGA). Sampel ZIF-8 hasil sintesis ditimbang dan dimasukkan ke dalam holder untuk dipanaskan dengan laju $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ pada suhu $20\text{-}800^\circ\text{C}$ dibawah nitrogen.

“halaman sengaja dikosongkan”

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Material ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 telah berhasil disintesis dengan prekursor seng nitrat heksahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 2-metilimidazol (MeIM) dan amonium hidroksida (NH_4OH) dalam pelarut air pada suhu kamar. Sintesis Ni-ZIF-8 dilakukan dengan variasi *doping* Ni sebesar 5, 10, 20 dan 30%.

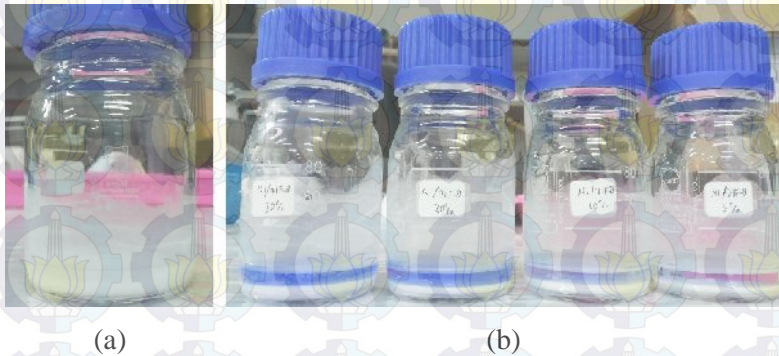
Padatan hasil sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X (XRD), spectrometer FTIR, *Scanning Elektron Microscope* (SEM) dan *Thermo Gravimetry Analyzer* (TGA).

4.1 Sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8

Material ZIF-8 disintesis berdasarkan penelitian He dkk. (2014) dan Chen dkk. (2014). Keduanya menggunakan pelarut air dan penambahan amonium hidroksida dengan perbandingan logam/ligan ($\text{Zn}^{2+}/\text{MeIM}$) 1:2. Konsentrasi penelitian ini adalah untuk mendapatkan material ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan pelarut air dan metode sintesis yang sederhana. Pada penelitian ini digunakan pelarut air dan penambahan amonium hidroksida untuk membantu deprotonasi ligan organik. Penggunaan suhu kamar dilakukan karena reaksi pada suhu kamar sudah dapat menghasilkan material ZIF-8 (Bustamante dkk., 2014).

Sintesis ZIF-8 dilakukan dengan pencampuran padatan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam pelarut air dan padatan MeIM dalam amonium hidroksida. Kedua larutan kemudian dicampurkan untuk menghasilkan campuran putih keruh (Gambar 4.1 (a)) dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 10 menit pada suhu kamar. Endapan yang diperoleh kemudian didekantasi agar endapan terpisah dari filtrat pertama dan direndam kembali dengan air sebanyak 3 kali masing-masing 24 jam untuk melarutkan amonium hidroksida yang tersisa. Pencucian

bertujuan untuk membebaskan kerangka padatan dari sisa ammonium hidroksida, sehingga dapat meningkatkan volume pori dan luas permukaan padatan hasil sintesis. Setelah pencucian dengan air, proses pengeringan dilakukan dalam kondisi vakum. Pengeringan dengan vakum bertujuan untuk meningkatkan porositas padatan hasil sintesis dengan membebaskan sisa pelarut yang masih terperangkap dalam pori-pori padatan. Proses pengeringan dalam kondisi vakum terjadi pada tekanan lebih rendah dari 1 atm, sehingga dapat menurunkan titik didih pelarut dan mempercepat proses pengeringan. Pengeringan dilanjutkan dengan oven untuk pengeringan padatan lebih lanjut.



Gambar 4.1 Campuran reaksi setelah pengadukan (a) ZIF-8; (b) Ni-ZIF-8 (30, 20, 10 dan 5%) berturut-turut.

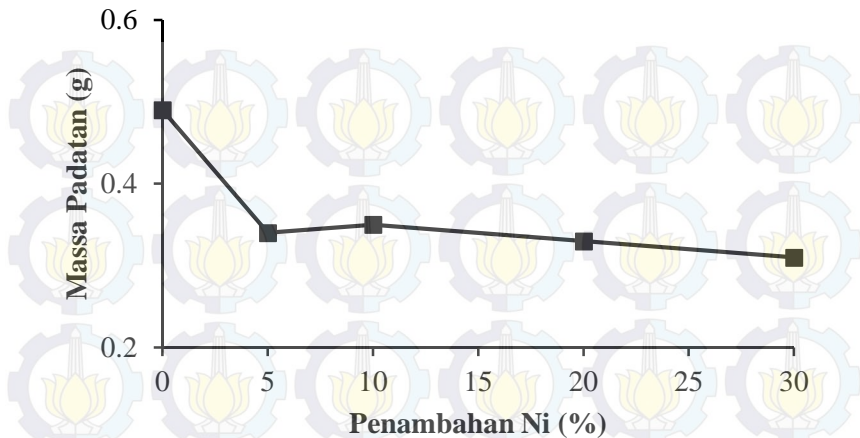
Penambahan Ni pada ZIF-8 diharapkan dapat menggantikan keberadaan Zn sesuai dengan persentase yang ditambahkan dalam sintesis Ni-ZIF-8. Penambahan Ni tidak memberi pengaruh pada tampilan fisik padatan Ni-ZIF-8 dibandingkan dengan ZIF-8 tanpa Ni. Perbedaan dari ketiga variasi dapat dilihat dari filtrat yang didapatkan. Filtrat Ni-ZIF-8 30% mempunyai warna lebih biru dibandingkan dengan variasi Ni-ZIF-8 yang lain. Warna biru pada larutan Ni-ZIF-8 muncul karena penambahan Ni yang merupakan logam transisi cenderung membentuk senyawa atau ion kompleks yang berwarna. Hal ini berkaitan dengan eksitasi

elektron yang terjadi pada subkulit d (teori medan kristal). Loncatan elektron dari orbital d yang berenergi lebih rendah menuju orbital d yang berenergi lebih tinggi menghasilkan atom yang tereksitasi. Perbedaan energi atom yang tereksitasi setara dengan energi foton yang diserap, sehingga memperlihatkan warna pada panjang gelombang yang berenergi sama dengan energi atom yang tereksitasi.



Gambar 4.2 Filtrat pertama Ni-ZIF-8 5, 10, 20 dan 30%

Setelah proses pengeringan, padatan putih hasil sintesis yang diperoleh kemudian ditimbang. Hal ini bertujuan untuk mengetahui perbandingan massa ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 yang didapatkan. Kurva perubahan massa padatan hasil sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Kurva Perubahan Massa Ni-ZIF-8 (Ni= 0, 5, 10, 20 dan 30%)

Massa ZIF-8 dengan pelarut air pada perbandingan logam : ligan = 1:2 diperoleh sebesar 0,49 g, sementara massa Ni-ZIF-8 5, 10, 20 dan 30% berturut-turut adalah 0,34; 0,35; 0,33 dan 0,31 g. Sesuai kurva perubahan massa pada Gambar 4.3, terlihat bahwa variasi *doping* Ni turut mempengaruhi massa padatan hasil sintesis. Penambahan Ni mengakibatkan penurunan massa padatan hasil sintesis.

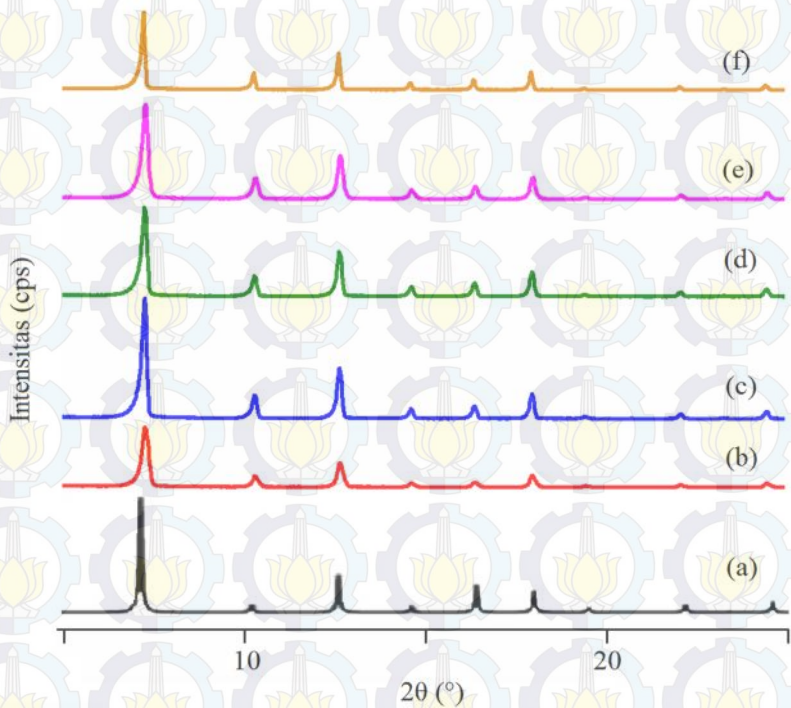
4.2 Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

Padatan ZIF-8 dan variasi Ni-ZIF-8 (5, 10, 20 dan 30%) hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X, spektrofotometer FTIR, *Scanning Elektron Microscope* (SEM) dan *Thermo Gravimetry Analyzer* (TGA)

4.2.1 Hasil Karakterisasi Dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

Karakterisasi dengan difraktometer sinar-X bertujuan untuk mengetahui tingkat kristanilitas, struktur dan kemurnian dari padatan hasil sintesis. Pada karakterisasi ini dihasilkan difraktogram padatan hasil sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 (5, 10, 20

dan 30%). Difraktogram hasil karakterisasi dibandingkan dengan difraktogram ZIF-8 simulasi. Pola difraksi sinar-X dari ZIF-8 simulasi yang telah dilaporkan oleh Bao dkk. (2013) memiliki puncak karakteristik pada 2θ sekitar 7,29; 10,32; 12,65; 16,50 dan 18,10°. Puncak karakterisasi pada padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Perbandingan difraktogram material hasil sintesis dengan ZIF-8 simulasi (a) ZIF-8 simulasi (Bao dkk., 2013); (b) ZIF-8; (c) Ni-ZIF-8 5%; (d) Ni-ZIF-8 10%; (e) Ni-ZIF-8 20% dan (f) Ni-ZIF-8 30%

Puncak-puncak karakteristik padatan hasil sintesis berada pada 2θ sekitar 7,3; 10,3; 12,7; 16,44 dan 18,03° dengan intensitas tertinggi muncul pada $2\theta = 7,3^\circ$. Hal ini menunjukkan bahwa ZIF-8 (hasil sintesis) telah berhasil disintesis karena memiliki puncak karakteristik pada 2θ yang sama dengan ZIF-8 simulasi. Seluruh difraktogram Ni-ZIF-8 (5, 10, 20 dan 30%) juga menunjukkan puncak karakteristik ZIF-8 pada 2θ yang sedikit bergeser. Hal ini mengindikasikan tidak terjadi perubahan struktur kerangka akibat dari penambahan Ni dalam sintesis. Namun, terjadi perubahan intensitas puncak yang ditunjukkan oleh difraktogram variasi Ni-ZIF-8 dimana intensitas puncak dari difraktogram variasi Ni-ZIF-8 lebih tinggi dari ZIF-8. Perbedaan intensitas puncak karakteristik pada masing-masing padatan hasil sintesis menunjukkan bahwa terdapat tingkat kristalinitas yang juga berbeda-beda.

Tabel 4.1 Perbandingan nilai 2θ puncak difraktogram material ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan ZIF-8 simulasi (Bao dkk., 2013)

Referensi	ZIF-8	Nilai 2θ (°)			
		Ni-ZIF-8			
		5%	10%	20%	30%
7,29	7,32	7,36	7,38	7,38	7,31
10,32	10,38	10,41	10,40	10,40	10,36
12,65	12,71	12,73	12,73	12,75	12,71
16,50	16,44	16,43	16,47	16,47	16,43
18,10	18,03	18,05	18,04	18,05	18,01

Pada penelitian ini dilakukan perhitungan derajat kristalinitas dengan perhitungan nilai intensitas puncak karakteristik pada difraktogram. Standar perhitungan untuk menentukan derajat kristalinitas padatan hasil sintesis ditentukan dari nilai intensitas

yang paling besar. Hasil perhitungan derajat kristanilitas ditunjukkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Derajat kristalinitas dari material ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan variasi *doping* Ni

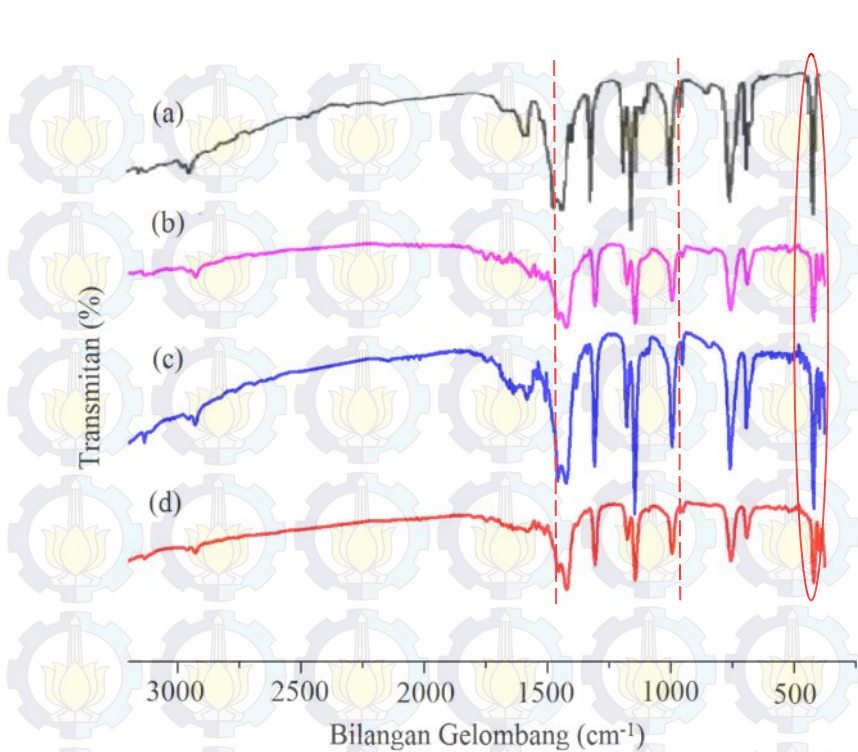
Sampel	Sudut 2θ (°)	Nilai Intensitas (cps)	Derajat kristalinitas (%)
ZIF-8	7,32	9828,65	51,07
Ni-ZIF-8 5%	7,36	19243,65	100
Ni-ZIF-8 10%	7,38	12982,53	67,46
Ni-ZIF-8 20%	7,38	15433,47	80,20
Ni-ZIF-8 30%	7,31	12999,16	67,55

Sesuai dengan Tabel 4.2, terjadi kenaikan derajat kristanilitas (kecuali Ni-ZIF-8 30%) seiring dengan meningkatnya jumlah Ni yang ditambahkan dalam sintesis material Ni-ZIF-8 dibandingkan dengan ZIF-8. Kenaikan derajat kristanilitas tersebut berkaitan dengan kenaikan keteraturan kristal yang dialami oleh padatan hasil sintesis akibat penambahan logam Ni. Ni-ZIF-8 30% mempunyai derajat kristanilitas yang paling rendah. Hal ini dimungkinkan karena penambahan logam Ni yang terlalu banyak sehingga mengalami penurunan keteraturan kristal yang terbentuk. Berdasarkan hasil karakterisasi dengan XRD disimpulkan bahwa penambahan logam Ni^{2+} mempengaruhi keteraturan struktur kristal material ZIF-8.

4.2.2 Hasil Karakterisasi Dengan Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Karakterisasi dengan instrumen spektrofotometer FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat pada padatan hasil sintesis. Pada penelitian ini, hasil karakterisasi FTIR ditampilkan dalam bentuk kurva gelombang *versus* adsorbansi (persen transmittan) yang diukur pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} .

Berdasarkan penelitian Gadipelli dkk. (2014), Nguyen dkk. (2012) dan He dkk., (2014), ZIF-8 memiliki pita serapan pada bilangan gelombang 421; 994; 1145; 1580; 1682; 2930 dan 3130 cm^{-1} . Pita serapan yang ada pada daerah bilangan gelombang 421 cm^{-1} menunjukkan *stretching* Zn-N yang membuktikan adanya ikatan antara seng dengan nitrogen. *Stretching* C-N memiliki pita serapan pada daerah 994 dan 1145 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang sekitar 1580 cm^{-1} dan 1682 cm^{-1} merupakan daerah untuk *stretching* C=N dan C=C. selain itu, pada bilangan gelombang 2930 cm^{-1} menunjukkan adanya *stretching* C-H sp^3 dan bilangan gelombang 3130 cm^{-1} menunjukkan adanya C-H sp^2 . Spektra FTIR padatan hasil sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 (5 dan 10%) ditunjukkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Spektra FTIR padatan hasil sintesis dengan referensi (a) ZIF-8 referensi (He dkk., 2014); (b) Ni-ZIF-8 20%; (c) Ni-ZIF-8 5% dan (d) ZIF-8

Sesuai dengan referensi yang telah ada (Nguyen dkk., 2012; Gadipelli., 2014 dan He dkk., 2014), sampel hasil sintesis menunjukkan puncak karakteristik yang sama dengan ZIF-8 simulasi. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa padatan ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 memiliki gugus fungsi yang sama dengan ZIF-8 simulasi. Hasil selengkapnya diuraikan pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Perbandingan nilai bilangan gelombang padatan ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 hasil sintesis dengan ZIF-8 simulasi (Hedkk., 2014)

Nilai Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)					Jenis Ikatan
No	Referensi	ZIF-8	Ni-ZIF-8 5%	Ni-ZIF-8 20%	
1.	421	420	420	420	<i>Stretching</i> Zn-N
2.	994	993	995	995	<i>Stretching</i> C-N
	1145	1143	1145	1143	<i>Stretching</i> C-N
3.	1569 dan 1580	1577	1583	1569	<i>Stretching</i> C=N
4.	2930	2927	2929	2927	C-H sp ³
5.	3130	3134	3136	3132	C-H sp ²

Hasil FTIR sampel hasil sintesis menunjukkan tidak terdapat puncak serapan baru yang muncul pada spektra serapan FTIR. Apabila pita serapan milik ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 di beberapa daerah bilangan gelombang dibandingkan, maka dapat diketahui terjadinya kenaikan bilangan gelombang. Hal tersebut mengindikasikan adanya substitusi antara kation dari logam-logam penyusun kerangka. Kation logam Ni²⁺ (0,69 Å) memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan Zn²⁺ (0,74 Å). Perbedaan ukuran jari-jari ion tersebut akan mempengaruhi panjang ikatan kerangka material ZIF-8. Semakin kecil panjang ikatan maka energi yang digunakan untuk vibrasi akan semakin besar sehingga bilangan gelombang akan naik.

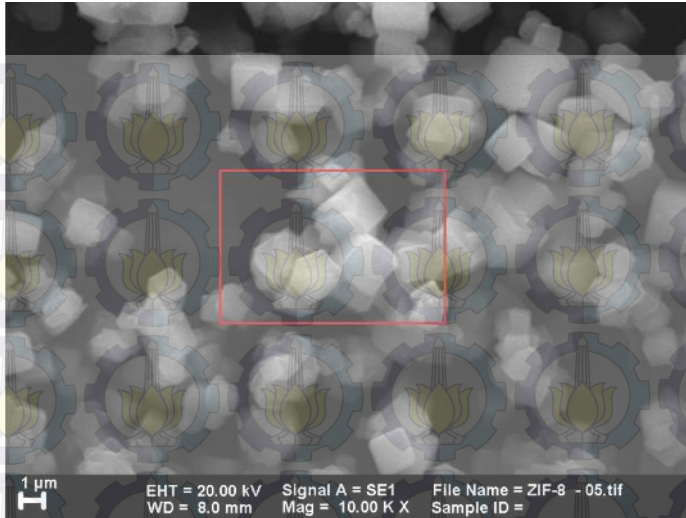
Berdasarkan hasil analisis menggunakan FT-IR diketahui bahwa seluruh padatan hasil sintesis memiliki pita serapan

karakteristik dari material ZIF-8 dan terjadi sedikit pergeseran maupun penurunan intensitas puncak pada beberapa bilangan gelombang akibat penambahan kation Ni^{2+} dalam sintesisnya. Namun hal tersebut tidak mempengaruhi munculnya pita serapan dari gugus-gugus fungsi seluruh padatan hasil sintesis.

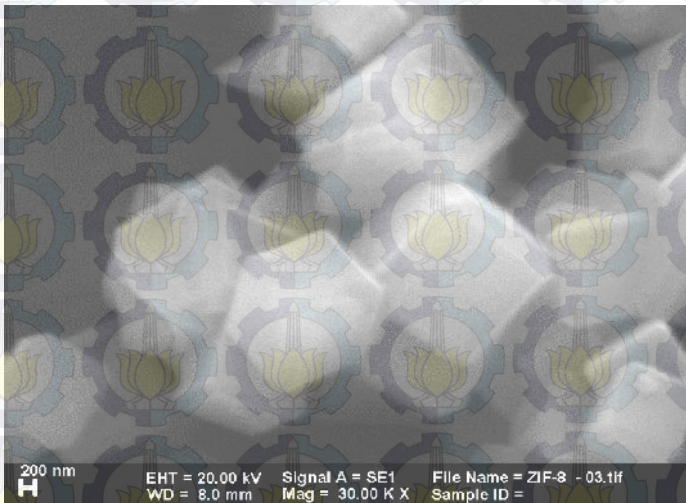
4.2.3 Hasil Karakterisasi Dengan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX)

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy-Energy dispersive X-Ray* (SEM-EDX) bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan kristal padatan hasil sintesis dan unsur penyusun yang terkandung pada padatan hasil sintesis. Analisis dengan SEM-EDX dapat memastikan senyawa hasil sintesis merupakan ZIF-8 dari kandungan Zn, N, O dan C. Analisis ini juga dapat mengetahui kandungan Ni yang diharapkan dapat membentuk kerangka Ni-ZIF-8. Jumlah dari unsur-unsur padatan hasil sintesis dinyatakan dalam satuan persen berat. Morfologi permukaan dari sampel ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 (5 dan 20%) masing-masing ditunjukkan pada Gambar 4.6, 4.7 dan 4.8.

Kristal hasil sintesis yang terbentuk sesuai dengan hasil foto SEM merupakan kristal yang berbentuk kotak. Kristal berbentuk kotak ini mirip dengan kristal yang mempunyai tipe topologi sodalit. ZIF-8 merupakan salah satu material dengan tipe topologi sodalit. Hasil foto SEM ini sesuai dengan hasil foto SEM yang dilaporkan oleh Chen dkk. (2012) yang menunjukkan terbentuknya kristal berbentuk kotak. Hasil foto SEM yang ditunjukkan oleh Ni-ZIF-8 (5 dan 20%), kristal yang terbentuk tidak jauh berbeda dengan hasil yang ditunjukkan oleh ZIF-8. Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan Ni pada ZIF-8 tidak mempengaruhi struktur kristal yang terbentuk.

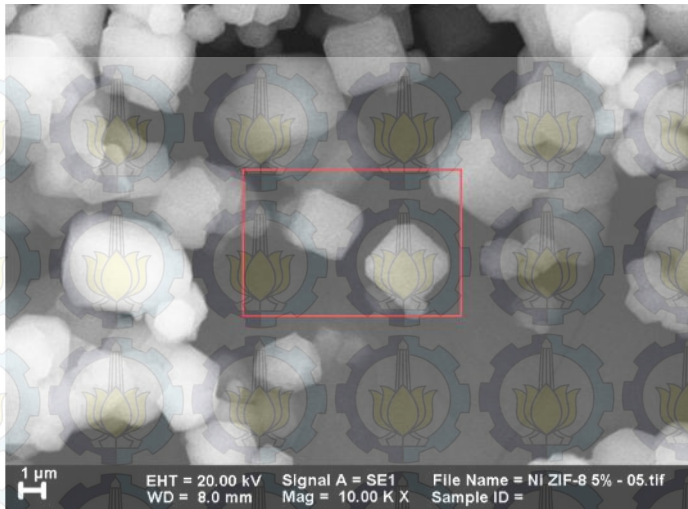


(a)

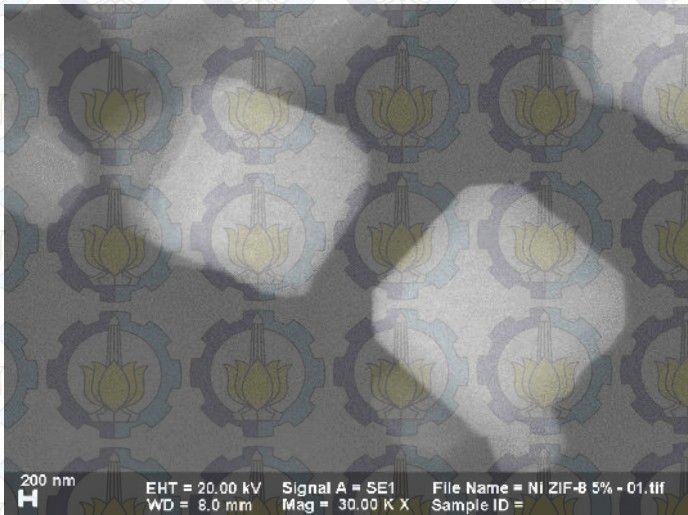


(b)

Gambar 4.6 (a) dan (b) foto SEM padatan ZIF-8 dengan perbesaran berbeda

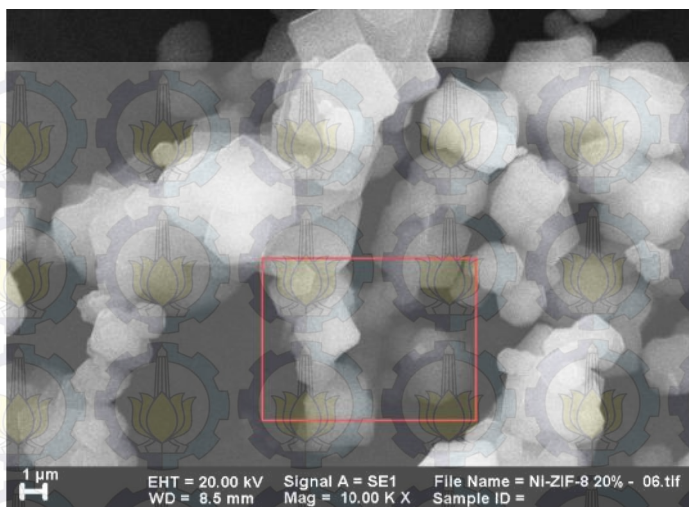


(a)

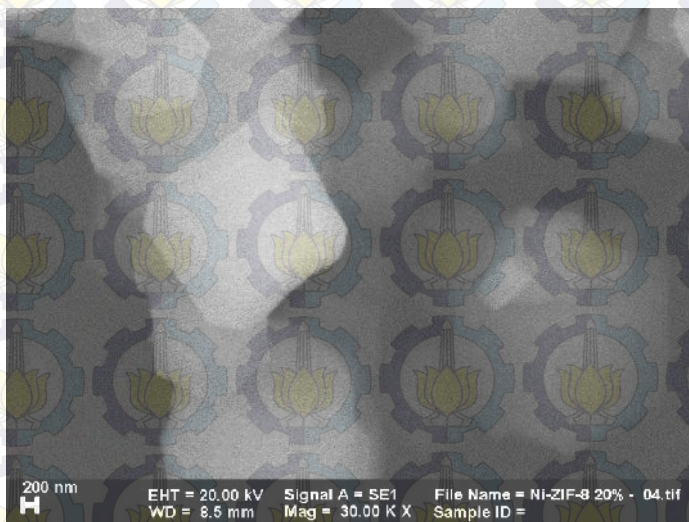


(b)

Gambar 4.7 (a) dan (b) foto SEM padatan Ni-ZIF-8 5% dengan perbesaran berbeda



(a)



(b)

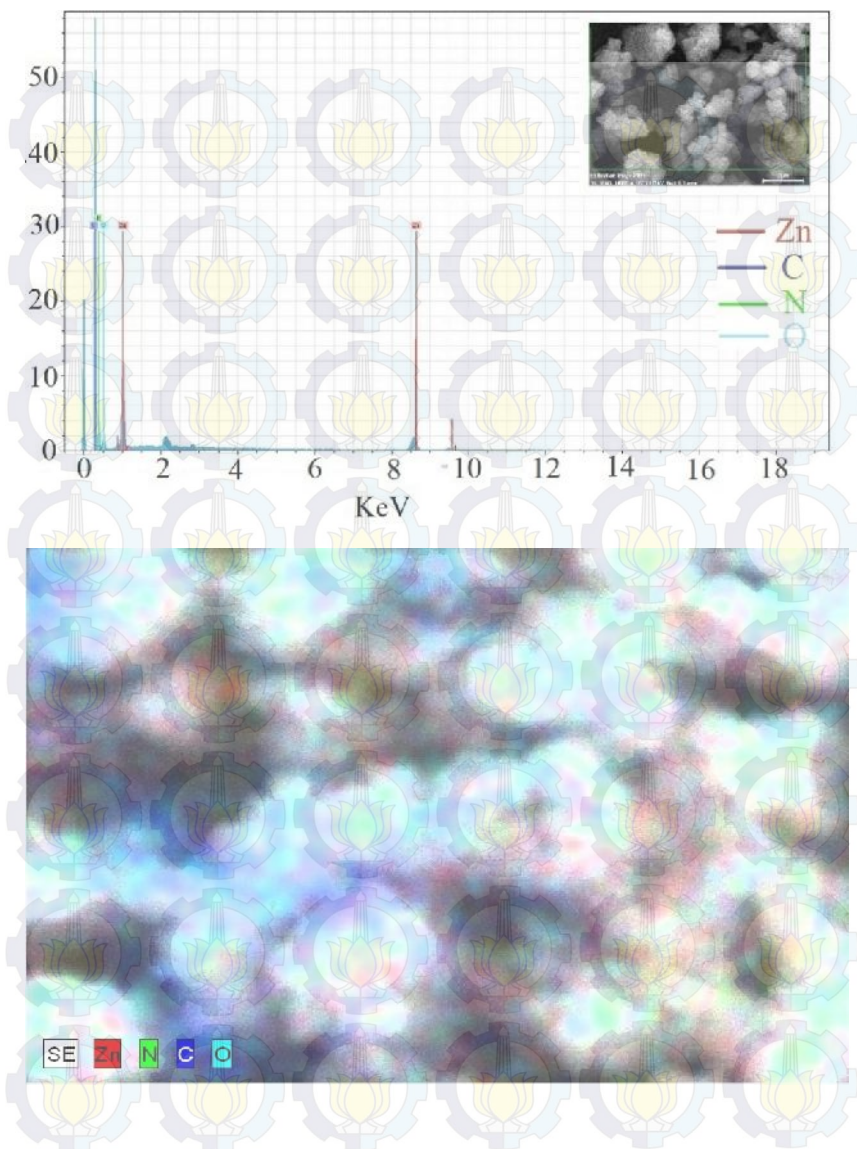
Gambar 4.8 (a) dan (b) foto SEM padatan Ni-ZIF-8 20% dengan perbesaran berbeda

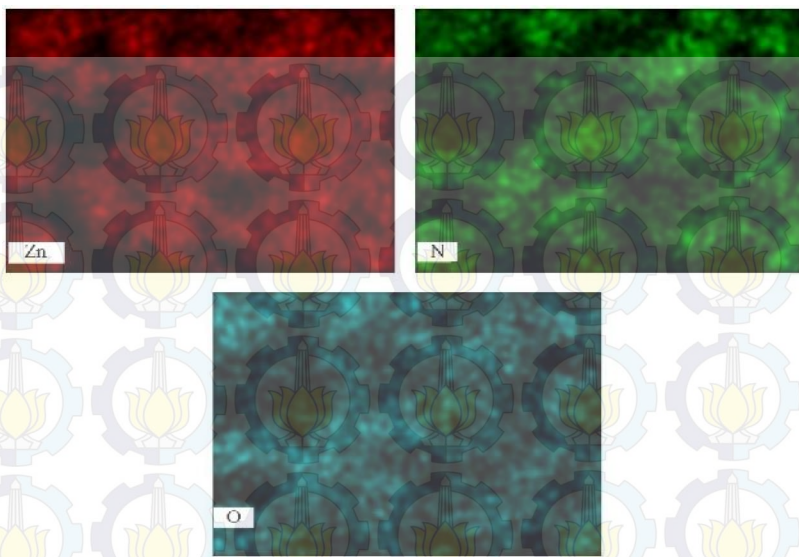
Sesuai Gambar 4.9, 4.10 dan 4.11, hasil analisis dengan SEM-EDX menunjukkan puncak-puncak dalam satuan persen berat yang dimiliki unsur Zn, N, C dan O pada ZIF-8 hasil sintesis. Sementara itu, hasil analisis pada Ni-ZIF-8 5 dan 10% menunjukkan adanya unsur Ni. Persentase dari unsur-unsur penyusun padatan hasil sintesis dapat diamati pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Perbandingan persentase berat unsur-unsur penyusun dari masing-masing padatan hasil sintesis

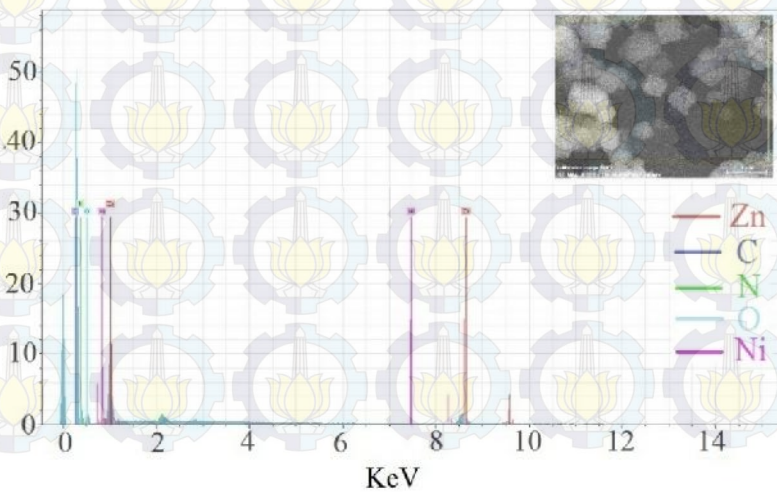
Unsur (persen berat)	ZIF-8	Ni-ZIF-8 5%	Ni-ZIF-8 20%
Zn	19,13	17,18	16,80
C	35,33	38,58	35,73
N	30,27	31,29	33,61
O	15,26	12,57	13,59
Ni	0	0,39	0,27

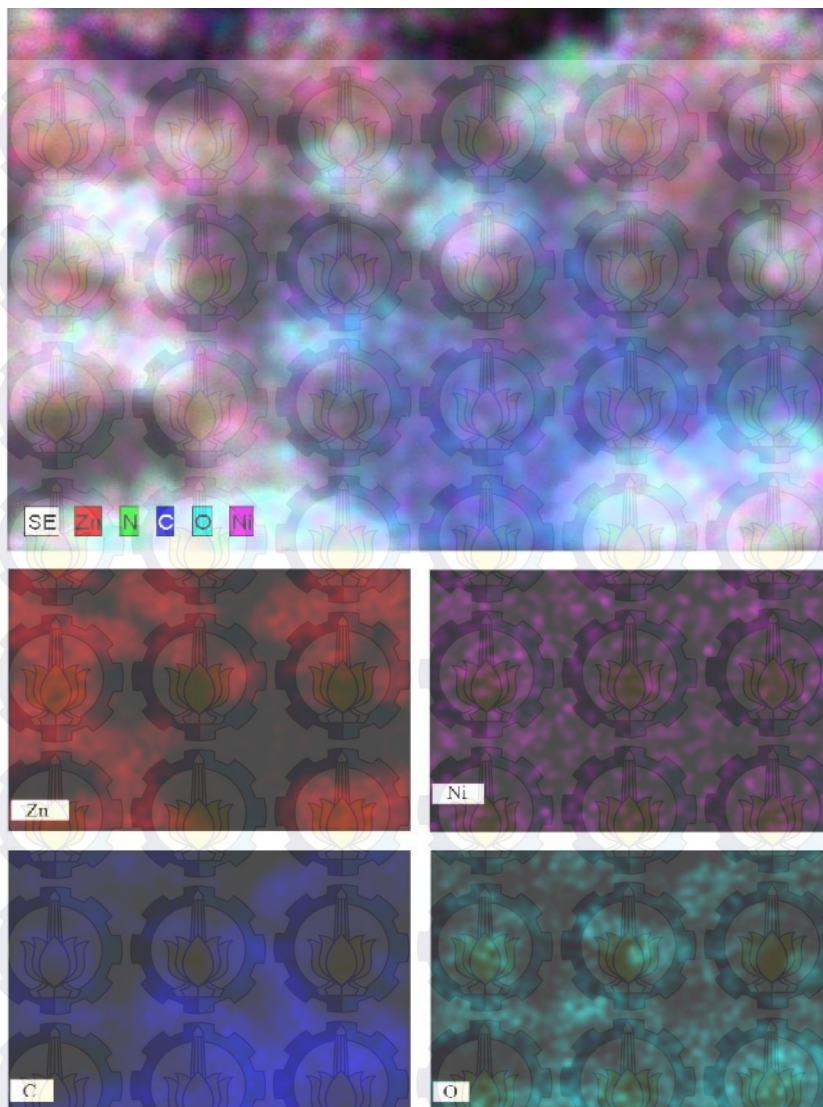
Persentase keberadaan Zn sesuai Tabel 4.4 mengalami penurunan seiring penambahan Ni dalam sintesisnya. Hal tersebut mengindikasikan bahwa Ni telah berhasil tersubstitusi dalam kerangka padatan hasil sintesis. Sementara itu, terjadinya penurunan persentase Ni dalam kerangka padatan ZIF-8 20% dimungkinkan terjadi karena komposisi reaktan yang berlebih sehingga mengakibatkan kemampuan ligan untuk mengikat kedua logam pusat baik Zn maupun Ni menurun. Hasil karakterisasi padatan hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 4.9, 4.10 dan 4.11.



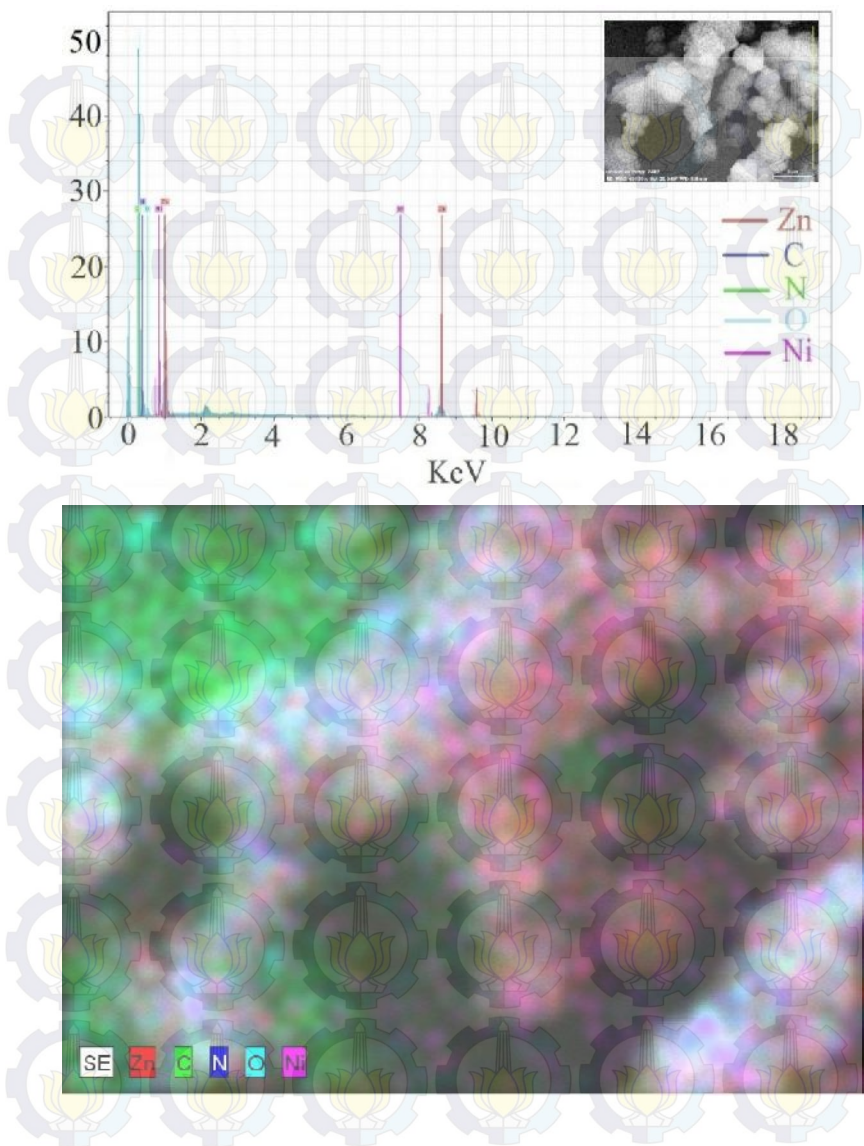


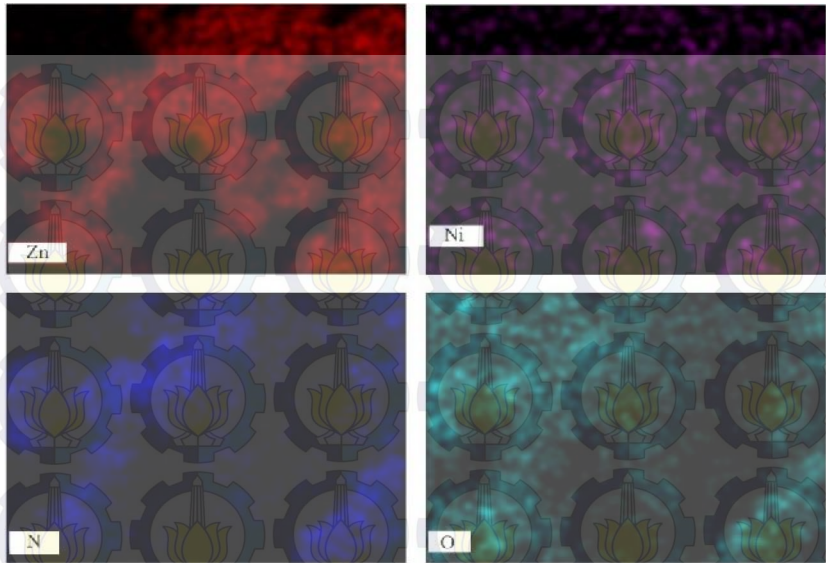
Gambar 4.9 Hasil SEM EDX dan *mapping* unsur penyusun padatan ZIF-8





Gambar 4.10 Hasil SEM EDX dan *mapping* unsur penyusun padatan Ni-ZIF-8 5%





Gambar 4.11 Hasil SEM EDX dan *mapping* unsur penyusun padatan Ni-ZIF-8 20%

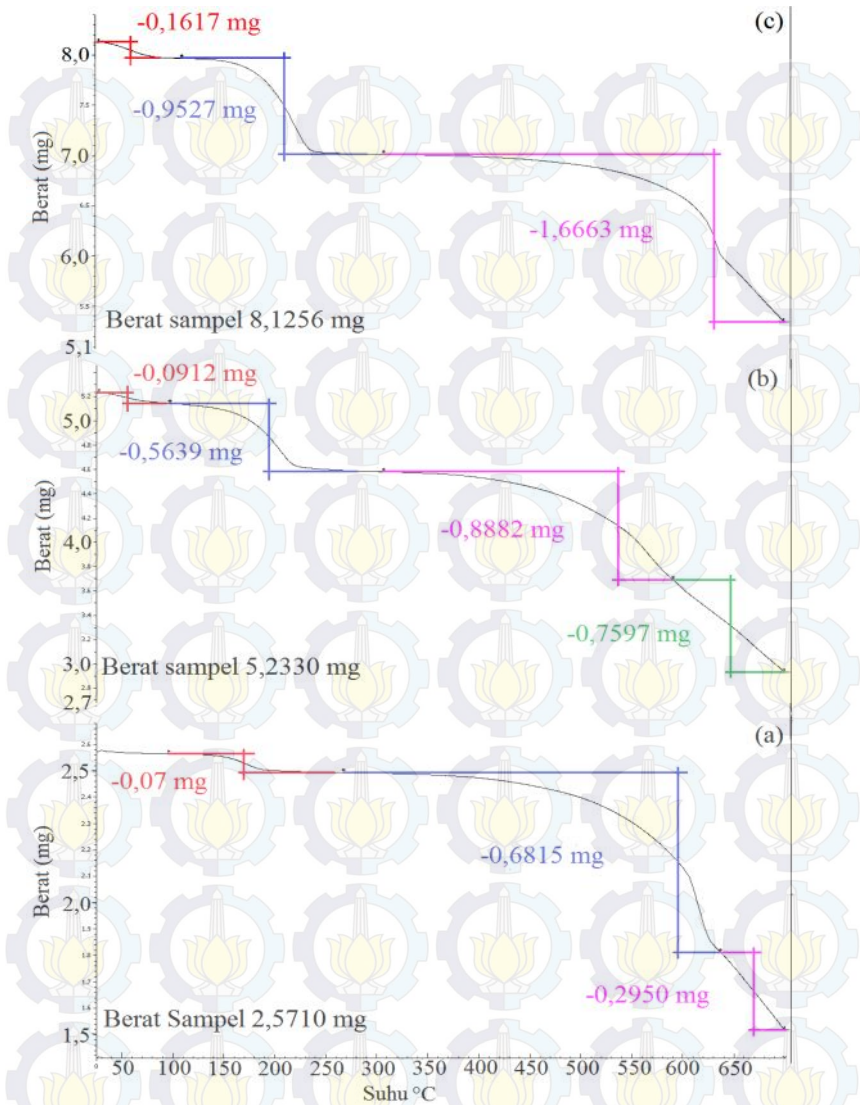
4.2.4 Hasil Karakterisasi Dengan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA)

Karakterisasi dengan *Thermal Gravimetric Analysis* (TGA) bertujuan untuk mengetahui stabilitas padatan hasil sintesis terhadap suhu dan mengamati sejumlah berat senyawa yang terdekomposisi pada rentang suhu tertentu. Hasil analisis dengan TGA disajikan dalam kurva penurunan berat senyawa cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu ($^{\circ}\text{C}$). Kurva TGA dari ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 (5 dan 10%) masing-masing ditunjukkan pada Gambar 4.2. Pengurangan berat (%) dan stabilitas terhadap suhu padatan hasil sintesis dapat diamati pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 Persentase pengurangan berat masing-masing padatan hasil sintesis

Sampel	Persentase Kehilangan Massa pada Rentang Suhu Tertentu			
	Tahap I ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Tahap II ($150\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Tahap III ($400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Tahap IV ($600\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$)
ZIF-8	-	2,73	26,50	11,47
Ni-ZIF-8 5%	1,74	10,77	16,97	14,51
Ni-ZIF-8 20%	1,99	11,72	12,45	8,05

Sesuai Gambar 4.12, padatan hasil sintesis ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 20% menunjukkan 3 tahapan pengurangan berat (mg) diiringi kenaikan suhu. Sementara itu, Ni-ZIF-8 5% menunjukkan 4 tahapan pengurangan berat. Pada rentang suhu $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ terjadi penguapan air yang teradsorpsi pada permukaan padatan. Pada rentang suhu $150\text{-}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ juga terjadi pengurangan massa karena adanya dekomposisi sisa ligan yang terjebak dalam pori. Masing-masing padatan hasil sintesis mengalami pengurangan berat yang signifikan pada kisaran suhu $295\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pada rentang suhu $295\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ terjadi dekomposisi ligan organik dan dekomposisi struktur ZIF-8 membentuk ZnO dan Zn. Hasil analisis ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Cravillon dkk. (2011) dan Nguyen dkk. (2012) yang melaporkan bahwa ZIF-8 hasil sintesis mengalami pengurangan massa pada rentang suhu $200\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Gambar 4.12 Kurva analisis TGA padatan hasil sintesis (a) ZIF-8, (b) Ni-ZIF-8 5% dan (c) Ni-ZIF-8 20%

Dari hasil perhitungan persentase berat sampel yang tersisa mendukung hasil analisis dengan SEM-EDX dimana sisa sampel ZIF-8, Ni-ZIF-8 5% dan Ni-ZIF-8 20% berturut-turut adalah 60,62; 63,99 dan 76,24%. Hasil ini menunjukkan semakin banyak Ni yang ditambahkan maka persen sisa material semakin meningkat. Hal tersebut karena penurunan komposisi Zn maupun Ni dalam padatan hasil sintesis semakin banyak. Stabilitas termal ditentukan saat padatan mulai mengalami dekomposisi ligan organik yang berarti padatan tidak lagi mampu mempertahankan struktur kerangkanya. Pada penelitian ini, penambahan logam Ni dalam sintesis Ni-ZIF-8 mengakibatkan kenaikan stabilitas termal dari 400 °C menjadi 410 °C (Ni-ZIF-8 5%) dan 440 °C (Ni-ZIF-8 20%). Berdasarkan hasil analisis dengan TGA dapat disimpulkan bahwa ZIF-8 mampu mempertahankan stabilitasnya pada 20% penambahan Ni. Stabilitas terhadap suhu dari masing-masing material dijelaskan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Stabilitas padatan hasil sintesis terhadap suhu

Sampel	Suhu Akhir Kestabilan (°C)
ZIF-8	400
Ni-ZIF-8 5%	410
Ni-ZIF-8 20%	440



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

1.1 Kesimpulan

Padatan ZIF-8 dan Ni-ZIF-8 dengan variasi doping Ni sebesar 5, 10, 20 dan 30% telah berhasil disintesis dengan pelarut air dan penambahan amonium hidroksida. Hasil karakterisasi ZIF-8 dengan XRD menunjukkan puncak-puncak karakteristik pada $2\theta = 7,32; 10,38; 12,71; 16,44$ dan $18,03$. Padatan Ni-ZIF-8 (5, 10, 20 dan 30%) memiliki struktur yang mirip dengan padatan ZIF-8 hasil sintesis dengan puncak 2θ yang sedikit bergeser. Persentase keberadaan Ni^{2+} dalam kerangka dibuktikan dari hasil analisis dengan SEM-EDX. Penambahan ion Ni^{2+} dalam sintesis mengakibatkan bertambahnya kristanilitas ZIF-8. Hal ini ditandai dengan kenaikan intensitas puncak-puncak difraktogram. Hasil foto SEM menunjukkan kenaikan ukuran kristal seiring penambahan Ni. Hasil karakterisasi dengan FT-IR menunjukkan keseragaman gugus fungsi yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak karakteristik pada bilangan gelombang yang sama. Padatan ZIF-8 hasil sintesis memiliki stabilitas termal pada suhu $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Stabilitas termal Ni-ZIF-8 tertinggi ditunjukkan Ni-ZIF-8 20% pada suhu $440\text{ }^{\circ}\text{C}$. Berdasarkan ini dapat disimpulkan bahwa substitusi kation Ni^{2+} dalam kerangka ZIF-8 paling optimum dimiliki oleh padatan Ni-ZIF-8 5%.

1.2 Saran

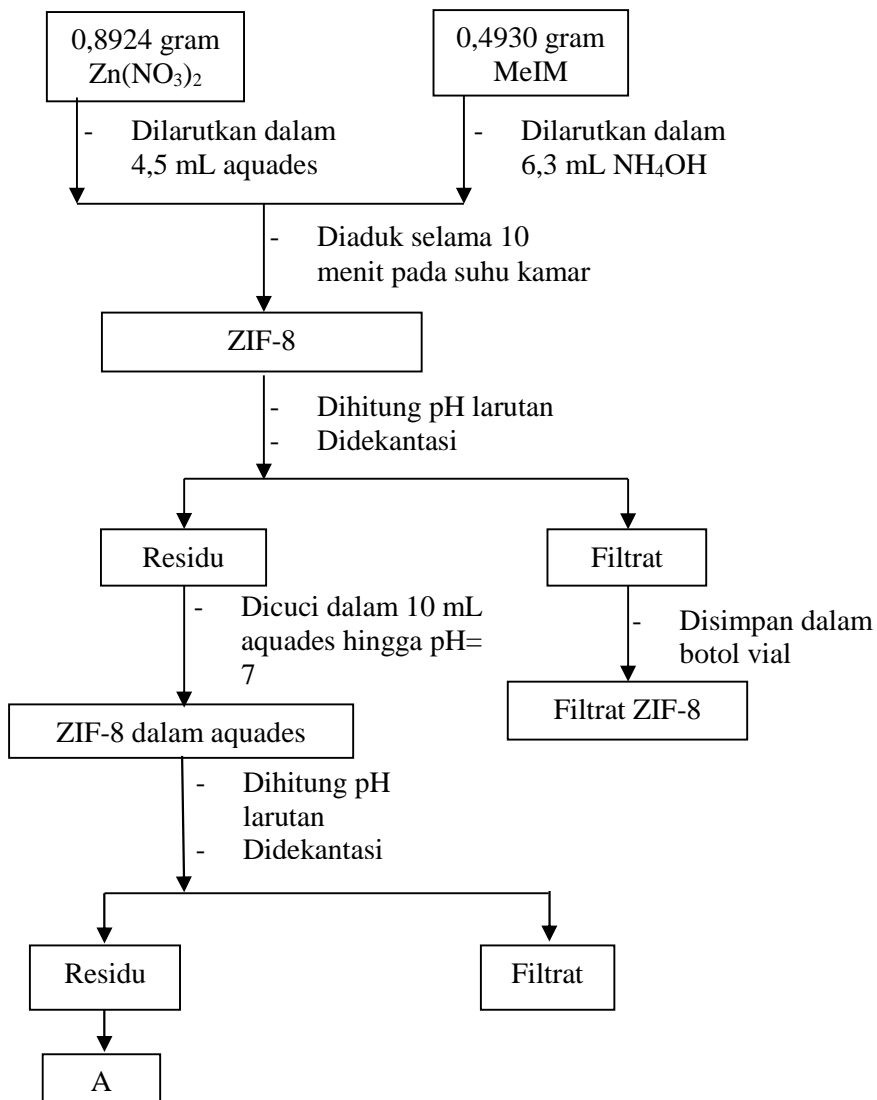
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, sebaiknya perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai sintesis ZIF-8 dengan menggunakan pelarut air dan perbandingan konsentrasi amonium hidroksida yang ditambahkan. Penelitian dengan menggunakan penambahan jenis basa amina yang lain juga diperlukan sehingga didapatkan kondisi sintesis yang terbaik dengan media pelarut air.

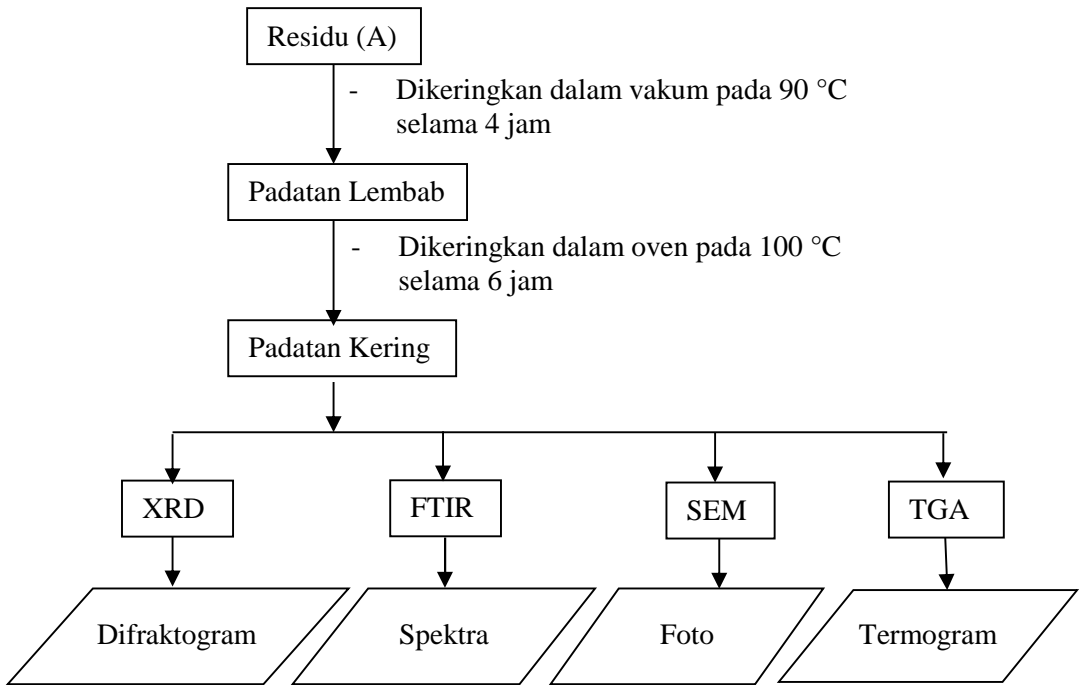
“halaman sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

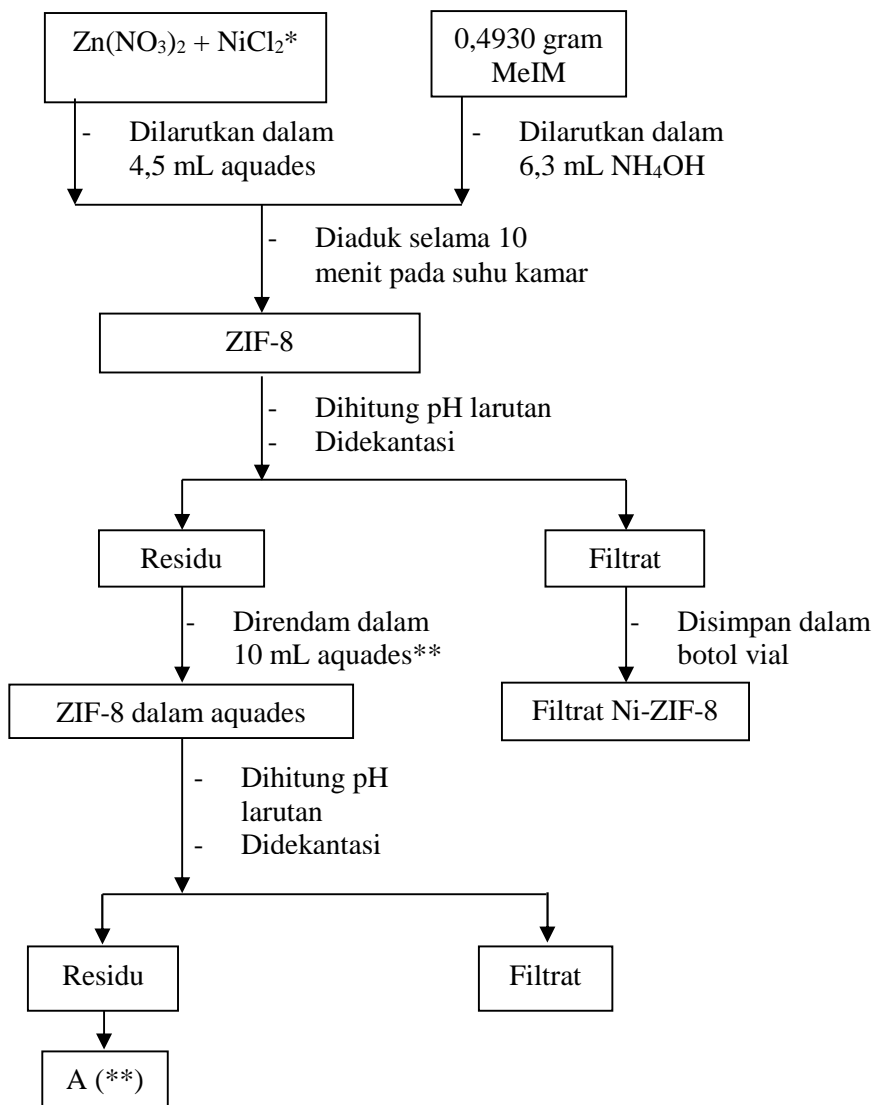
A. Diagram Alir

1. Sintesis ZIF-8





2. Sintesis Ni-ZIF-8



(*) disesuaikan dengan komposisi perbandingan logam pada tabel 1

(**) Selanjutnya seperti pada sintesis ZIF-8

B. Perhitungan

1. Perbandingan logam Zn/Ni pada intesis Ni-ZIF-8 5, 10, 20, 30% (Zn/Ni=30, 20, 10, 5)

Untuk Ni-ZIF-8 5% (Zn/Ni=30), mol Ni adalah 5% dari mol Zn

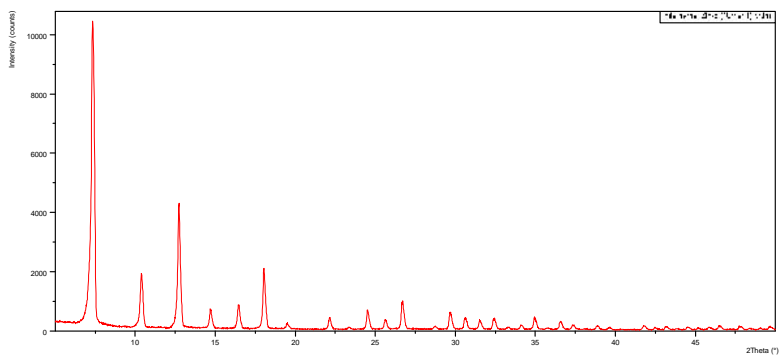
- Mol Ni
$$= 5\% \times \text{mol Zn}$$
$$= 5\% \times 0,003 \text{ mol}$$
$$= 0,00015 \text{ mol}$$
- Massa $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
$$= \text{mol Ni} \times \text{Mr NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$
$$= 0,00015 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol}$$
$$= 0,0432 \text{ gram}$$
- Mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
$$= 0,003 \text{ mol} - 0,00015 \text{ mol}$$
$$= 0,00285 \text{ mol}$$
- Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
$$= \text{mol Zn} \times \text{Mr Zn}(\text{NO}_3)_2$$
$$= 0,00285 \text{ mol} \times 297,47 \text{ g/mol}$$
$$= 0,8477 \text{ gram}$$

Tabel 1 Komposisi reaktan dalam Ni-ZIF-8

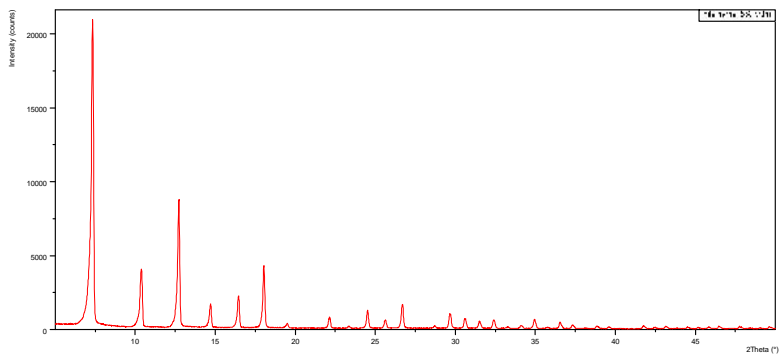
Sampel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)
Ni-ZIF-8 5%	0,0432	0,8477
Ni-ZIF-8 10%	0,0872	0,8031
Ni-ZIF-8 20%	0,1744	0,7139
Ni-ZIF-8 30%	0,2617	0,6246

C. Diffraktogram XRD

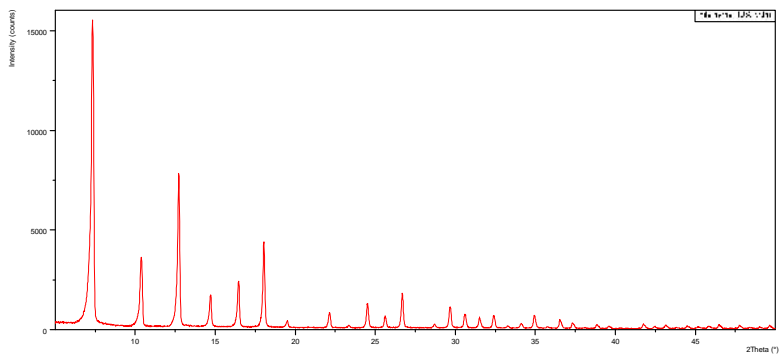
1. ZIF-8



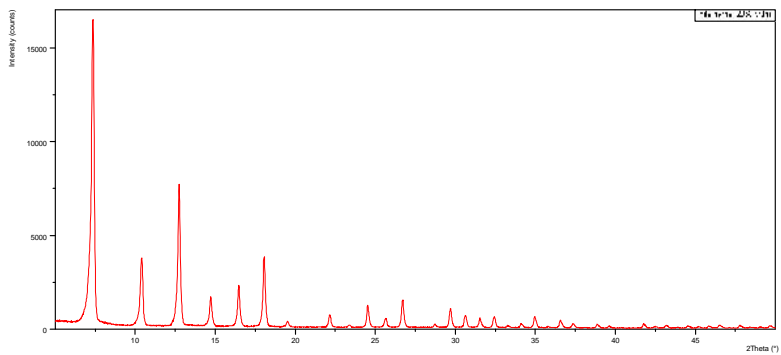
2. Ni-ZIF-8 5%



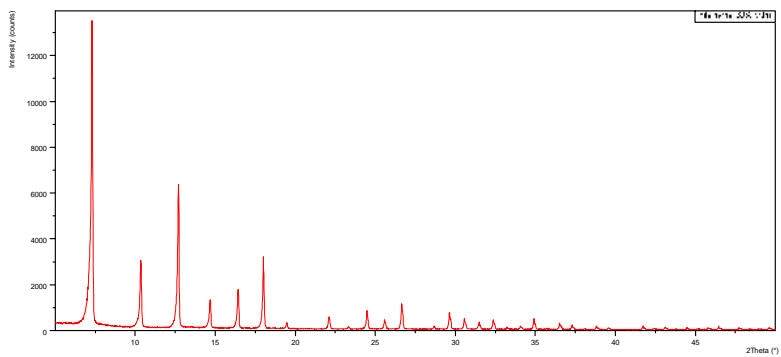
3. Ni-ZIF-8 10%



4. Ni-ZIF-8 20%

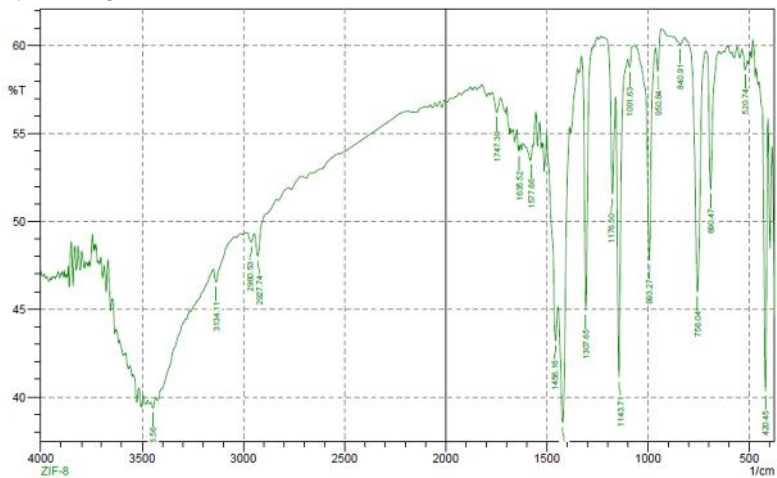


5. Ni-ZIF-8 30%

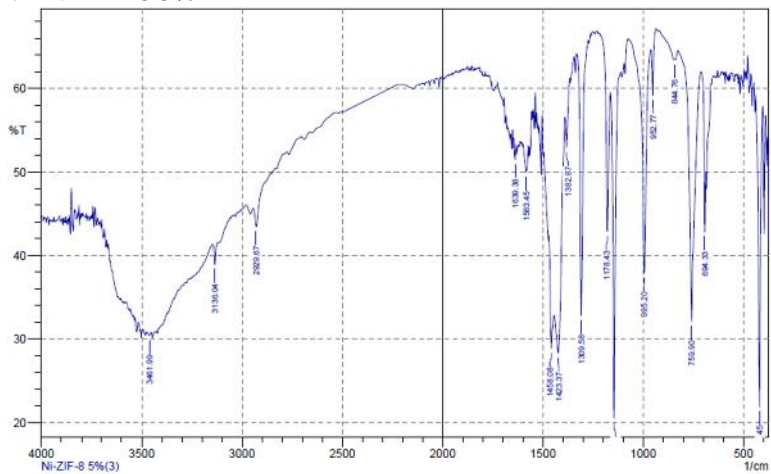


D. Spektra FT-IR

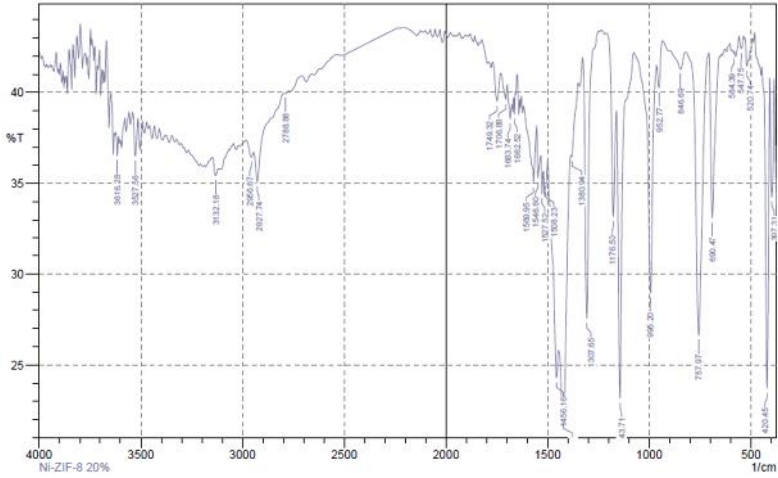
1. ZIF-8



2. Ni-ZIF-8 5%



3. Ni-ZIF-8 20%



DAFTAR PUSTAKA

- Botas, J. A., Calleja, G., Sa´nchez, M. S., Orcajo, M. G. (2011). Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behavior and on their band gap energy. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 834-844.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2008). High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science* **319**, 939-943.
- Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2009). Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties. *Journal of American Chemistry Society* **131**, 3875–3877.
- Bao, Q., Lou, Y., Xing, T., Chen, J. (2013). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) in aqueous solution via microwave irradiation. *Inorganic Chemistry Communications* **37**, 170–173.
- Bustamante, E. L., Fernandez, J. L., Zamaro, J. M. (2014). Influence of the solvent in the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* **424**, 37–43.
- Chen, B., Bai, F., Zhu, Y., Xia, Y. (2014). A cost-effective method for the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 materials from stoichiometric precursors via

aqueous ammonia modulation at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* **193**, 7–14.

Chizallet, C., Lazare, S., Bazer-Bachi, D., Bonnier, F., Lecocq, V., Oyer, E., Quoineaud, A.-A., Bats, N. (2010). Catalysis of transesterification by a nonfunctionalized metal–organic framework: acido-basicity at the external surface of ZIF-8 probed by FTIR and ab initio calculations. *Journal of American Chemistry Society* **132**, 12365–12377.

Cho, H., Kim J., Kim, S., Ahn W. (2013). High yield 1-L scale synthesis of ZIF-8 via A sonochemical route. *Microporous and Mesoporous Materials* **169**, 180-184.

Cravillon, J., Schruder, C. A., Bux, H., Rothkirch, A., Caro, J., Wiebcke, M. (2011). Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. *Crystal Engineering Communication* **12**, 2086-2090.

Cullity, B. D. (1956). *Elements of X ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.

Ewing, G. W. (1985). *Instrument Methods of Chemical Analysis, fifth edition*. Mc Graw-Hill Book Company, New York.

Ferey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surlle, S., Margiolaki, I. (2005). A Chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science* **309**, 2040–2042.

Gadipelli, S., Travis, W., Zhou, W., Guoa, Z. (2014). A thermally derived and optimized structure from ZIF-8 with giant enhancement in CO₂ uptake. *Energy Environmental Science* **7**, 2232-2238.

- Gedde, U. W. (1995). *Polymer Physics, First Edition*. Chapman & Hall, London.
- Goldstein, J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*. Springer, USA.
- Griffiths, P. R dan De Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley & Sons, USA.
- Gross, A. F., Sherman, E., Vajo, J.J. (2012). Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. *Dalton Trans* **41**, 5458-5460.
- He, M., Yao, J., liu, Q., Wang, K., Chen, F., Wang, H. (2014). Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **184**, 55–60.
- He, L., Li, L., Zhang, L., Xing, S., Wang, T., Li, G., Wu, X., SSu, Z., Wang, C. (2014). ZIF-8 Templated fabrication of rhombic dodecahedron-shaped ZnO@SiO₂, ZIF-8@SiO₂ Yolk-shell and SiO₂ hollow nanoparticles. *Crystal Engineering Communication* **16**, 6534-6537.
- Hirscher, M., Panella, B., Schmitz, B. (2010). Metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials* **129**, 335–339.
- Hu, Y. H dan Zhang, L. (2010). Hydrogen storage in Metal–Organic Framework. *Advanced Materials* **22**, 1–14.
- Jiang, H-, L., Makal, T, A., Zhou, H-, C. (2013). Interpenetration control in metal-organic frameworks for functional applications. *Coordination Chemistry Reviews* **257**, 2232-2249.

- Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., Miyake, Y. (2013). Formation of High Crystalline ZIF-8 in an Aqueous Solution. *Crystal Engineering Communication* **15**, 1794-1801.
- Kuppler, R. J., Timmons, Daren J., Fang, Q. -R., Li, J. -R., Makal, T. A., Young, M. D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W., Zhou, H. -C. (2009). Review: Potential application of metal organic framework. *Coordination Chemistry Reviews* **253**, 3042-3066.
- Kurniansyah, R. A. (2013). Sintesis dan Karakterisasi ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) dengan Metode Solvothermal dalam media DMF. *Skripsi Jurusan Kimia FMIPA- ITS*.
- Latroche, M., Surble, S., Serre, C., Mellot-Drazmicki, C., Llewellyn, P. L., Chang, J. C., Jhung, S. H., Ferey, G. (2006). Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 8227-8231.
- Li, J., Cheng, S., Zhao, Q., Long, P., Dong, J. (2009). Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy* **34**, 1377-1382.
- Lin, J. -B., Lin, R. -B., Cheng, X. -N., Zhang, J. -P., Chen, X. -M. (2011). Solvent/additive-free synthesis of porous/zeolitic metal azolate frameworks from metal oxide/hydroxide. *Chemistry Communication* **47**, 9185-9187.
- Lu, G dan Hupp, J. T. (2010). Metal-Organic Frameworks as sensors: A ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective

- sensor for chemical vapors and gases. *Journal of American Chemistry Society* **132**, 7832–7833.
- Nguyen, L.T. L., Le, K.K.A., Phan, N.T.S. (2012). A Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 catalyst for Friedel-Crafts acylation. *Chinese Journal of Catalysis* **33**(4), 688-696.
- Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z. (2011). Rapid synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous System. *Chemistry Communication* **47**, 2071-2073.
- Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O’Keffe, M., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**(27).
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, Fernando J., Knobler, C.B., O’Keeffe, M., Yaghi, O. M. (2010). Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research* **43**(1), 58–67.
- Prasanth, K. P., Rallapalli, P., Raj, M. C., Bajaj, H. C., Jasra, R. K. (2011). Enhanced hydrogen sorption in single walled carbon nanotube incorporated MIL-101 composite metaleorganic framework. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 7594-7601.
- Rakhmatullah, D., Wiradini, G., Ariyanto, N. (2007). Pembuatan Adsorben Dari Zeolit Alam Dengan Karakteristik Adsorption Properties Untuk Kemurnian Bioetanol. *Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Bandung, Bandung*.

- Rowsell, J. L. C dan Yaghi O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 3–14.
- Schuth, F dan Schmidt W. (2002). Microporous and Mesoporous Materials. *Advanced Materials* **14**(9), 629–638.
- Shi, Q., Chen, Z., Song, Z., Li, J., Dong, J. (2011). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by Steam-Assisted Conversion and an Investigation of Their Tribological Behaviors. *Angewandte Chemie International Edition* **50**(3), 672–675.
- Sibilia, J. P. (1996). *Material Characterization and Chemical Analysis. 2nd ed.* Wiley-VCH Inc, New York.
- Smallman, R. E dan Bishop, R. J. (2000). *Metalurgi Fisik Modern dan Rekayasa Material*. Erlangga, Jakarta.
- Tan, J. C., Bennett, T. D., Cheetham, A. K. (2010). Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceeding of the National Academy of Sciences* **107**, 9938-9943.
- Venna, S.R., Jasinski, J.B., Carreon, M. A. (2010). Structural evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of American Chemical Society* **132**, 18030-18033.
- Weller, M. T. (1996). *Inorganic Material Chemistry*. Oxford University Press, New York.
- Wu, H. H., Reali, R. S., Smith, D. A., Trachtenberg, M. C., Li, J. (2010). Highly selective CO₂ capture by a flexible microporous metal-organic framework (MMOF) material. *Chemistry- A European Journal* **16**, 13951–13954.

- Xiao, B dan Yuan, Q. (2009). Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Particuology* **7**, 129–140.
- Xuan, W., Zhu, C., Liu, Y., Cui, Y. (2011). Mesoporous metal–organic framework materials. *Chemical Society Reviews* **41**, 1677-1695.
- Yang, J. -M., Liu, Q., Sun, W. -Y. (2014). Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals. *Microporous and Mesoporous Materials* **190**, 26-31.
- Zhang, J-, W., Zhao, C-, C., Zhao, Y-, P., Xu, H-, Q., Du, Z-, Y., Jiang, H-, L. (2014). Metal-organic frameworks with improved moisture stability based on a phosphonate monoester: effect of auxiliary N-donor ligands on framework dimensionality. *Crystal Enngineering Communication* **16**, 6635
- Zhang, Z., Xian, S., Xi, H., Wang, H., Li, Z. (2011). Improvement of CO₂ adsorption on ZIF-8 crystals modified by enhancing basicity of surface. *Chemical Engineering Science* **66**, 4878-4888.
- Zhu, A. -X., Lin, R. -B., Qi, X. -L., Liu, Y., Zhang, J. -P., Chen, X. -M. (2012). Zeolitic metal azolate frameworks (MAFs) from ZnO/Zn(OH)₂ and monoalkyl-substituted imidazoles and 1,2,4-triazoles: Efficient syntheses and properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **157**, 42–49.

“halaman sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Riau pada 10 November 1992 dan merupakan putra pertama. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Pertiwi Sari Ukui (1997-1998), MI Al-Islamiah 15 Ukui (1998-2004), SMP Babussalam Pekanbaru (2004-2007) dan SMA Babussalam Pekanbaru (2007-2010).

Setelah lulus dari SMA Babussalam Pekanbaru pada tahun 2010, penulis melanjutkan pendidikan formalnya di Jurusan Kimia FMIPA ITS dan resmi diterima sebagai mahasiswa dengan NRP 1410100060.

Di Jurusan Kimia FMIPA ITS ini, penulis aktif sebagai staff Departemen Hubungan Mahasiswa Eksternal HIMKA ITS pada tahun kedua (2011-2012) dan aktif dalam kepanitiaan Chemistry Week. Pada tahun ketiga, penulis aktif sebagai Kepala Departemen Dalam Negeri HIMKA ITS (2012-2013). Penulis juga aktif dalam kepengurusan Ikatan Pelajar Mahasiswa Riau Surabaya. Selain itu, penulis aktif mengikuti pelatihan maupun berbagai seminar. Penulis melakukan penelitian di bidang Kimia Material dan Energi. Penulis dapat dihubungi melalui email yogahikmawan@gmail.com.